

SÉRIE A, N° 1244

N° D'ORDRE :

2113

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. FRÈREJACQUE

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES ÉTHERS SULFONIQUES, APPLICATION À L'ÉTUDE DE LA CONFIGURATION DE L'ATOME D'AZOTE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ~~17~~ ¹⁸ Avril 1930 devant la Commission d'examen.

MM. LESPIEAU.....	<i>Président.</i>
MAUGUIN.....	} <i>Examineurs.</i>
DARMOIS	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1930



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1244

N° D'ORDRE :

2113

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. FRÈREJACQUE

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES ÉTHERS SULFONIQUES, APPLI-
CATION À L'ÉTUDE DE LA CONFIGURATION DE
L'ATOME D'AZOTE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Avril 1930 devant la Commission d'examen.

MM. LESPIEAU..... *Président.*

MAUGUIN..... } *Examineurs.*
DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. } A. JOANNIS. A. FERNBACH.
H. LE CHATELIER. A. LEDUC.
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.

ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale
E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
G. URBAIN.....	Chimie générale.
ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
L. MARCHIS.....	Aviation.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY...	Physique.
CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées
O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
G. JULIA.....	Mathématiques générales.
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
EUGÈNE BLOCH...	Physique théorique et phys. céleste.
HENRI VILLAT...	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN..	Théories physiques.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
ESCLANGON.....	Astronomie.
E. PÉCHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.).
M. GUICHARD....	Chimie minérale.
A. GUILLET....	Physique.
A. MAUGUIN....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.
G. DEREIMS....	Géologie.
A. DENJOY....	Calcul diff. et int.
H. BENARD....	Physique (P.C.N.).
E. DARMOIS....	Physique.
G. BRUHAT....	Physique.
H. MOUTON....	Chimie physique.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. JAVILLIER....	Chimie biologique.
A. DUFOUR.....	Physique (P.C.N.).
F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY...	Zoologie.
L. DUNOYER....	Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND	Botanique (P.C.N.).
A. DEBIERNE....	Radioactivité.
M. FRECHET....	Calcul des probabilités et phys. mathém.



Secrétaire..... A. PACAUD

A MES MAÎTRES

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A MA FEMME

ÉTUDE
DE QUELQUES ÉTHERS SULFONIQUES
APPLICATION A L'ÉTUDE
DE LA CONFIGURATION DE L'ATOME D'AZOTE
Par M. FRÈREJACQUE

INTRODUCTION

Le but que nous nous sommes proposé au cours de ce travail est de soumettre au contrôle de l'expérience certaines conséquences d'une théorie émise récemment par M. Dupont ⁽¹⁾ sur la constitution de l'atome d'azote. J'exposerai d'abord les idées généralement admises avant M. Dupont ; puis j'exposerai rapidement la partie qui nous intéresse de la théorie de M. Dupont ; enfin je rechercherai les conséquences stéréochimiques qu'exige la théorie émise par ce savant.

Depuis Le Bel et Vant' Hoff, on admet que les quatre valences de l'atome de carbone dans le méthane ne sont pas situées dans un même plan ; l'hypothèse de ces savants s'étant montrée féconde, on a été naturellement amené à faire une hypothèse analogue pour l'atome d'azote dans les composés où cet atome est trivalent ou pentavalent.

1^o *Azote trivalent.* — Dire que les trois liaisons de l'azote ne sont pas coplanaires dans un corps tel que l'amine $N(CH^3)(C^2H^5)(C^6H^5)$, revient à supposer que N, CH^3 , C^2H^5 , C^6H^5 occupent les sommets d'un tétraèdre ; il en résulte que

(¹) *Bul. Soc. Chim.* [4^e sér.], t. XLI, 1927 (1101-1137).

l'amine tertiaire dont nous avons écrit la formule ci-dessus — et qui se montre inactive sur la lumière polarisée — doit pouvoir être dédoublée en deux amines isomères, inverses optiques.

De nombreux essais de dédoublement d'amines tertiaires ⁽¹⁾ ont été en effet tentés, par fractionnement des sels de ces amines (avec un acide actif). Par exemple Krafft a essayé de dédoubler l'éthyl-benzylamine et la *p*-tolyl-hydrazine par l'intermédiaire de leurs tartrates. De même, Ladenburg a tenté le fractionnement des tartrates de méthyl-aniline, de tétrahydroquinoléine, etc..., Reychler a fait des fractionnements en milieu anhydre de camphre-sulfonate de méthyl-éthyl- β -naphtylamine. Tous ces essais ayant échoué, on a admis généralement que dans les composés du type $N.R_1.R_2.R_3$, les trois liaisons de l'atome d'azote étaient situées dans un même plan. Et si, à vrai dire, on a, dans certains cas visant des molécules complexes (les coniines de Ladenburg par exemple) interprété certaines isoméries comme résultant de la dissymétrie créée par la présence d'un atome d'azote trivalent, du moins n'a-t-on jamais pu mettre en évidence l'activité optique d'un corps aussi simple que la méthyl-éthylaniline.

Cependant, on a été poussé à admettre que les trois valences de l'azote n'étaient pas coplanaires dans le cas où l'atome d'azote est doublement lié : c'est l'hypothèse de Hantzsch-Werner qui a été adoptée pour expliquer l'existence des deux benzaldoximes isomères répondant toutes deux à la formule $C^6H^5.CH = N(OH)$.

2° *Azote pentavalent.* — Les molécules contenant un atome d'azote pentavalent sont en général des sels du type $NR_1R_2R_3R_4X$. Remarquons tout de suite que dans de telles combinaisons il faut admettre que X est lié soit à N, soit à

⁽¹⁾ Les amines secondaires du type $N.H.R_1R_2$ devraient naturellement être aussi dédoublables.

l'ensemble du groupement $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$, puisque la fixation de R_4X sur $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ conduit au même composé que la fixation de R_3X sur $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_4$.

Remarquons aussi qu'on ne peut pas imaginer que $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$, sont dans un plan, car on serait conduit à prévoir deux combinaisons répondant à la formule $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$, ce que l'expérience ne confirme pas.

Il faut donc admettre que $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ et R_4 sont placés aux sommets d'un tétraèdre ; il est alors naturel d'admettre que N est au centre de ce tétraèdre, X étant lié à l'ensemble du groupement $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ ⁽¹⁾. Cette hypothèse rend compte d'un fait expérimental important : on a pu dédoubler en deux inverses optiques toute une série de sels du type $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{X}$; il existe par exemple deux iodures de phénylbenzylallylméthylammonium stéréoisomères énantiomorphes (Pope).

Mais si cette hypothèse rend bien compte des faits — et si en particulier elle explique bien que la fixation de RX sur $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ conduit au même composé que la fixation de R_4X sur $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ — elle conduit aussi à admettre qu'au moment de la fixation de RX il y a un réarrangement moléculaire qui déplace l'atome d'azote, puisque dans $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, N et les trois radicaux sont dans un plan, alors qu'il n'en est plus de même dans le sel d'ammonium ⁽²⁾.

⁽¹⁾ On a imaginé bien d'autres dispositions, par exemple la disposition schématisée ci-contre qui supposerait deux corps de formule NRRR_1X , supposition non confirmée par l'expérience.

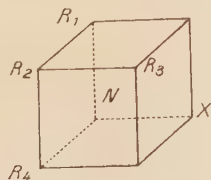
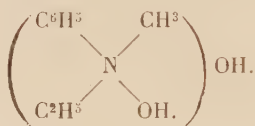


Fig. 1.

⁽²⁾ On ne peut supposer que N reste dans le plan, car cela supposerait l'existence d'un grand nombre d'isomères $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{X}$.

En résumé, on a alors admis que N est, dans $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{X}$, placé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$, N étant lié à $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ et R_4 par quatre covalences, X étant lié à l'ensemble du reste de la molécule par une électrovalence.

C'est à une hypothèse analogue que s'est rallié Meisenheimer pour expliquer l'existence des deux inverses optiques qu'il a obtenus et répondant à la formule :



Théorie de M. Dupont. — Ce savant a imaginé une théorie qui, s'appuyant sur les conceptions électroniques introduites récemment dans les hypothèses chimiques, lui a permis de représenter la configuration de divers atomes tels que le carbone, l'oxygène, l'azote, dans leurs composés.

Pour M. Dupont, l'atome de carbone isolé a naturellement la configuration électronique habituelle, mais dans un corps tel que l'éthane, la liaison entre les deux atomes de carbone serait constituée par un doublet d'électrons tournant autour de l'axe joignant les centres positifs des deux carbones, de la même façon que, dans la molécule d'hydrogène, la liaison est assurée par un doublet d'électrons.

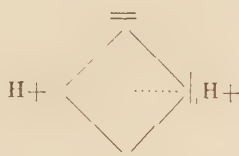
De même l'atome d'oxygène aurait comme l'atome de carbone la forme tétraédrique, et dans l'eau par exemple, le centre du tétraèdre serait occupé par le noyau positif de l'oxygène ; deux des sommets du tétraèdre seraient occupés par des doublets assurant respectivement la liaison avec les noyaux des deux atomes d'hydrogène, les deux autres sommets étant occupés par deux doublets ne permettant aucune liaison chimique.

Quant à l'atome d'azote (I), il serait aussi toujours tétraédrique ; dans l'ammoniaque (II) par exemple (l'ammoniaque

étant pris comme type de corps trivalent), le noyau central serait lié à trois doublets l'unissant aux trois centres des trois hydrogènes ; le quatrième doublet d'électrons étant situé au quatrième sommet du tétraèdre et n'assurant aucune liaison chimique.

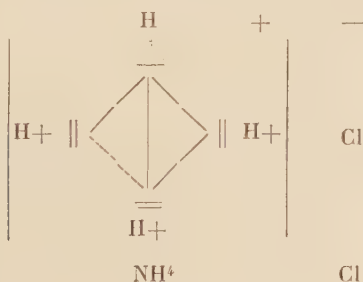


(I)



(II)

Quant à la configuration de NH^+Cl , elle se déduit de celle de NH^3 , en admettant que, lors de la fixation de HCl sur NH^3 , le noyau positif de l'atome d'H de l'acide HCl vient saturer la valence complémentaire de l'azote.



Ainsi que je l'ai dit, et ainsi que M. Dupont le mentionne, cette théorie explique tous les cas d'isomérisie observés.

Mais elle implique aussi des conséquences qui ne sont pas encore vérifiées.

1° Tout d'abord, et M. Dupont l'indique explicitement — il est permis de penser d'après cette théorie que les amines tertiaires peuvent présenter l'activité optique. J'ai dit plus haut les essais qui ont été tentés pour fractionner des tartrates d'amines tertiaires ; remarquons que, dans la théorie de

M. Dupont, les tartrates auraient une configuration analogue à celle de NH_4Cl — et un tel fractionnement ne doit pas conduire à un résultat dans le cas d'amine secondaire comme la méthylaniline ; dans la théorie de M. Dupont, conformément à l'expérience, il n'y a pas deux tartrates de méthylaniline, alors que les anciennes théories en prévoyaient deux.

Il aurait donc été intéressant de réétudier le fractionnement des tartrates d'amines tertiaires pour vérifier l'hypothèse de M. Dupont ; mais cela nous a paru moins démonstratif pour l'étude de l'azote trivalent, puisque finalement les composés qu'on tenterait de fractionner seraient des composés ayant un atome d'azote pentavalent, c'est-à-dire avec une structure différente de celle de l'amine initiale.

Au contraire, on obtiendrait un argument décisif en faveur de la théorie de M. Dupont si on pouvait affirmer l'existence de deux isomères stéréochimiques de l'éthylanilide de l'acide lactique ; ces deux isomères ne doivent pas être énantiomorphes ; il serait donc possible de les séparer par exemple par cristallisation fractionnée.

Pour des raisons de commodité, et parce que j'ai constaté que ces corps étaient faciles à obtenir bien cristallisés, j'ai étudié dans ce but les anilides d'un acide camphre-sulfonique nouveau que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de mes recherches.

2^o Une autre conséquence de la théorie de M. Dupont est que si on considère un corps pur contenant un atome d'azote tertiaire, et doué du pouvoir rotatoire par suite de la présence d'atomes de carbone asymétrique dans sa molécule, un alcaloïde comme la quinine par exemple, il faut admettre que la valence complémentaire de l'azote de cette molécule a une orientation bien déterminée, car dans le cas inverse le corps serait un mélange (puisque'il y a des carbones asymétriques dans la molécule). Si alors nous faisons agir CH_3I sur cette molécule, nous ne devons obtenir qu'un seul iodo-méthylate.

Au contraire, dans les anciennes théories, la fixation de CH^3I devait faire naître un nouveau centre d'asymétrie (l'atome d'azote), et pouvait donner naissance à deux isomères.

J'ai examiné à nouveau ce point en étudiant non pas la fixation de CH^3I sur la quinine, mais la fixation d'éthers sulfométhyliques aromatiques.

3^o Pour la même raison que précédemment, dans la théorie de M. Dupont, la quinine doit fournir une seule oxyquinine (aminooxyde), alors que la théorie ancienne en suppose deux.

Ces recherches m'ont donc amené à préparer préliminairement un chlorure d'acide actif sur la lumière polarisée, des éthers sulfoniques actifs et inactifs.

J'ai été ainsi amené à trouver deux méthodes nouvelles de préparation d'éthers sulfoniques.

Une de ces méthodes appliquée au camphre m'a conduit à un nouvel acide sulfonique du camphre que j'ai étudié en détail.

L'autre méthode m'a conduit à des éthers nouveaux des acides phénolsulfoniques. L'étude de ces réactions, des produits obtenus et de leur caractérisation constitue la première partie de notre travail ; l'étude de la stéréochimie de l'azote constituant la seconde.

Aussi avons-nous divisé notre travail en neuf chapitres.

I. — Action du chlorosulfonate de méthyle sur quelques carbures.

II. — Action du chlorosulfonate de méthyle sur le camphre.

III. — Action du sulfate diméthylique sur les phénols et leurs éthers ⁽¹⁾.

(¹) Cette étude a été faite en collaboration avec mon regretté maître L.-J. Simon.

IV. — Etude des éthers des acides sulfoaromatiques.

V. — Etude des anilides de l'acide *d*-camphre- α -sulfonique.

VI. — Etude des combinaisons de quelques éthers sulfoaromatiques avec quelques alcaloïdes.

VII. — Etude des combinaisons du camphre sulfonate de méthyle avec la quinine et la brucine.

VIII. — Etude de l'oxyquinine.

IX. — Conclusions.

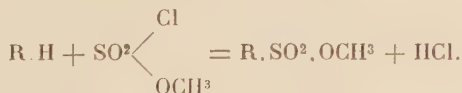
CHAPITRE PREMIER

Action du chlorosulfonate de méthyle sur quelques carbures ⁽¹⁾.

La méthode habituelle de préparation des arylsulfonates d'alcoyle $\text{Ar}.\text{SO}^2.\text{OX}$, consiste à transformer un carbure, le benzène par exemple, en acide sulfonique; l'acide sulfonique ou plutôt un de ses sels est transformé en sulfochlorure, qui est lui-même transformé en éther. Par exemple la suite des réactions qui conduit au benzène sulfonate de méthyle peut se schématiser de la façon suivante :



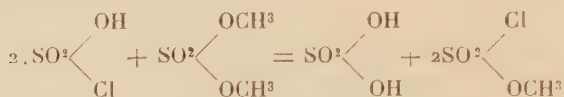
Nous nous sommes demandé si on ne pourrait pas arriver d'un seul coup à l'éther, en sulfométhylant directement la benzine, au moyen du chlorosulfonate de méthyle. La réaction que nous cherchions à réaliser est la suivante :



L'expérience nous a montré que le chlorosulfate de méthyle réagit bien dans le sens désiré; nous nous sommes limité au cas des éthers méthyliques, car le chlorosulfonate de méthyle est facilement accessible,

(¹) Cf. *G. R. Acad. Sc.*, t. CLXXXIII, 1926, p. 607.

Préparation du chlorosulfonate de méthyle ⁽¹⁾. — Nous l'avons effectuée suivant le mode opératoire de M. Levailant, c'est-à-dire par action de la chlorhydrine sulfurique sur le sulfate diméthylique :



Voici un procédé de préparation rapide de chlorosulfonate pur (mais qui ne donne pas le meilleur rendement). Une molécule de sulfate diméthylique est introduite dans un ballon bien sec ; on ajoute par petites portions et en agitant, deux molécules de chlorhydrine sulfurique. Le mélange qui s'est légèrement échauffé est alors porté au bain-marie et chauffé trois heures au réfrigérant ascendant. Après avoir refroidi à 50°, on distille dans le vide ; on recueille tout ce qui passe jusqu'à 57°-60° (sous 20 mm.). Le distillat est mis dans un flacon et on laisse séjourner une nuit avec du chlorure de sodium fondu. On lave alors à l'eau glacée (en ayant soin d'éviter toute élévation de température qui vaporiserait une portion du chlorosulfonate, qui est doué d'un pouvoir lacrymogène et d'une odeur très désagréables). On sèche sur du sulfate de soude, et on distille. Les portions de tête sont légèrement souillées d'acide chlorhydrique : elles sont éliminées ; le reste du distillat initial passe presque entièrement à point fixe. On obtient ainsi avec un rendement de 50 à 55 o/o, le chlorosulfonate de méthyle (vaillantite) sous forme d'un liquide incolore, ne fumant pas à l'air, et distillant à 42° sous 16 mm.

Les carbures sur lesquels nous avons étudié l'action du chlorosulfonate sont : le benzène, le toluène, le chlorobenzène, la naphthaline. Tous ces carbures sont aisément mis-

(1) M. Levailant a bien voulu nous fournir toutes les indications qui nous étaient utiles pour la préparation du chlorosulfonate de méthyle. Nous tenons à l'en remercier ici.

cibles à la vaillantite ; le mélange se fait avec refroidissement ; il n'y a pas dégagement d'acide chlorhydrique à froid ; nous n'avons pas non plus observé, comme dans le cas du camphre qui sera étudié plus loin, la formation d'un dérivé d'addition.

Les carbures bien séchés sont mis dans un ballon ; on y ajoute un petit excès de chlorosulfonate, et on chauffe (au bain de paraffine) au réfrigérant ascendant ; l'acide chlorhydrique s'élimine plus ou moins rapidement du mélange (on facilite son départ en ajoutant quelques grains de ponce). Le dégagement du gaz chlorhydrique n'est appréciable avec le toluène que vers 125° ; avec le chlorobenzène il faut chauffer vers 135° ; avec le naphthalène, au contraire, la réaction débute beaucoup plus bas et l'élimination d'acide chlorhydrique peut se faire au bain-marie. C'est avec le benzène que la réaction est la plus paresseuse. Aussi dans ce cas, a-t-on avantage à laisser couler le benzène par l'intermédiaire d'une ampoule à brome sur le réactif chauffé à 130° . La réaction est terminée lorsqu'il ne se dégage plus sensiblement d'acide chlorhydrique, ce qui demande 4 à 5 heures dans le cas général (sauf pour le benzène pour lequel il faut prolonger l'opération pendant une douzaine d'heures).

La quantité d'acide chlorhydrique éliminée peut être évaluée en mesurant la perte de poids du mélange réactionnel : on trouve qu'elle est légèrement supérieure (d'un cinquième environ) à celle prévue par la théorie.

Le mélange réactionnel est alors lavé avec de l'eau glacée, on extrait à l'éther, sèche l'extrait éthéré sur du chlorure de calcium, distille l'éther, et finalement on fractionne dans le vide.

Avec le benzène, le benzène sulfonate de méthyle formé distille vers 164° sous 20 mm. ; puis si on pousse la distillation, il passe vers 220° , une petite quantité d'un corps qui cristallise dans le réfrigérant. Recristallisés dans la ligroïne, les cristaux donnent finalement de belles aiguilles fondant à

126° et que nous avons facilement identifié à la diphénylsulfone $C^6H^5 \cdot SO^2 \cdot C^6H^5$ préparée d'autre part.

Avec le toluène, on recueille les produits sulfométhylés entre 150° et 160°. Si on continue la distillation, il passe vers 230°, une petite quantité d'un liquide qui se solidifie dans le réfrigérant. Les cristaux obtenus, quoique correspondant à l'analyse à la composition d'une ditolylsulfone, ne fondent pas à point fixe. C'est un mélange de sulfones.

De même, le produit sulfométhylé obtenu à partir du toluène n'est pas un corps pur : il est vraisemblablement constitué par un mélange de l'orthotoluène sulfonate de méthyle, avec beaucoup de paratoluène sulfonate de méthyle puisque les analyses et les propriétés du mélange correspondent à un produit de formule $C^6H^4(CH^3)(SO^3.CH^3)$; mais nous n'avons pu arriver à scinder (malgré de nombreuses distillations fractionnées) le mélange en dérivés passant à point fixe.

Avec le chlorobenzène, l'éther sulfométhylé distille vers 155° sous 8 mm. nous n'avons pas observé la formation de sulfone.

Avec le naphthalène, il y a intérêt à opérer avec un excès un peu plus grand de vaillantite (15 o/o en plus) afin d'éviter que la naphthaline ayant échappé à la réaction n'obstrue le réfrigérant lors de la distillation. Dans ce cas encore nous n'avons pas obtenu de sulfone. Les naphthalènes sulfométhylés obtenus distillent entre 202 et 208° sous 8 mm.

Le rendement en sulfo-éthers est dans tous les cas compris entre 55 et 60 o/o.

Les eaux qui ont servi à laver le produit brut de la réaction contiennent un peu d'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, et un peu d'acides sulfoniques.

Nous avons essayé d'améliorer le rendement en éther en provoquant l'élimination d'HCl à plus basse température par addition de divers catalyseurs : chlorure ferrique, chlo-

rure d'aluminium, etc., mais ces catalyseurs ne se sont pas montrés efficaces. L'emploi de la pyridine, qui réagit violemment sur le chlorosulfate de méthyle est aussi à rejeter.

Les arylsulfonates de méthyle obtenus sont tous des corps connus. J'indiquerai simplement comment j'ai identifié ces éthers et comment je les ai caractérisés au moyen de l'hexaméthylène-tétramine. J'indiquerai ultérieurement comment j'ai été en effet amené à caractériser les corps. $\text{Ar}.\text{SO}^3\text{CH}^3$ par leur dérivé d'addition avec l'hexaméthylène-tétramine, réaction signalée pour la première fois par F. Hahn et H. Walter ⁽¹⁾.

Cette condensation se fait en milieu chloroformique à froid, et donne naissance au sel de la base méthylée, insoluble dans le chloroforme.



Benzène sulfonate de méthyle $\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^3.\text{CH}^3$. — C'est une huile insoluble dans l'eau ; elle cristallise (dans un mélange de glace et de sel) en beaux cristaux prismatiques ; elle distille dans le vide sans décomposition, en donnant un liquide parfaitement incolore (120° sous 10 mm.). Ce sont les caractères du benzène sulfonate de méthyle, obtenu par Hübner ⁽²⁾, puis par Krafft et Roos ⁽³⁾ par action du chlorure de benzène sulfonyle sur l'alcool méthylique.

Benzène-sulfonate de méthyl-hexaméthylène tétramine $\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^3\text{CH}^3 + \text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$. — Ce dérivé caractéristique a été préparé en milieu chloroformique comme il a été indiqué plus haut.

On le recristallise dans 5 volumes d'alcool absolu. Belles lamelles fondant à 149°.

(1) *D. Ch. G.*, t. LIV, 1921, p. 1531.

(2) *Lieb. Ann.*, t. CCXXIII, 1884, p. 237.

(3) *D. Ch. G.*, t. XXV, 1892, p. 2257.

Analyse :

Subst. : 0 g. 004841 ; CO_2 : 0,008980 ; H_2O : 0,002845 ; C o/o : 50,06 ; H o/o : 6,58.

Subst. : 0 g. 005726 ; N : 0 cm^3 891 ; H : 742 ; t. : 15°5 ; N o/o : 17,76 ; Subst. 0,005011 ; N : 0 cm^3 776 ; H : 758 ; t. : 17° ; N o/o : 17,88 ; théorie o/o : C : 49,98 ; H : 6,46 ; N : 17,94.

Parachlorobenzène sulfonate de méthyle :

Le produit obtenu par l'action du chlorosulfonate distille à point fixe, 165° sous 14 mm. L'huile obtenue se prend rapidement en gros cristaux fondant à 50°-51°. Ce sont les constantes mêmes données par Krafft et Ross ⁽¹⁾ pour le parachlorobenzène sulfonate de méthyle. Il ne s'est donc pas formé de quantité appréciable de dérivé orthosulfoné.

Parachlorobenzène sulfonate de méthylhexaméthylène-tétramine $\text{C}^6\text{H}^4(\text{Cl})(\text{SO}^3\text{CH}^3) + \text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4$. — Ce dérivé est préparé comme le dérivé correspondant du benzène. Recristallisé dans 5 volumes d'alcool absolu, il se présente sous forme de gros prismes.

Analyse :

Subst. : 0 g. 006340 ; N : 0 cm^3 890 ; H : 742 ; t. : 15°5 ; N : 16,0 ; théorie : 16,1.

α -Naphthalène sulfonate de méthyle $\text{C}^{10}\text{H}^7.\text{SO}^3\text{CH}^3$. — Le produit résultant de l'action du chlorosulfonate de méthyle sur la naphthaline n'est pas un corps pur : c'est une huile épaisse qui se solidifie partiellement à la longue ; n'ayant pu arriver à scinder les constituants par distillation fractionnée, nous avons fractionné par cristallisation dans l'éther de pétrole ; nous avons ainsi obtenu l' α -naphthalène-sulfonate de méthyle pur, identique à celui de Krafft et Roos (P. F. : 75°, E. : 208° sous 10 mm.).

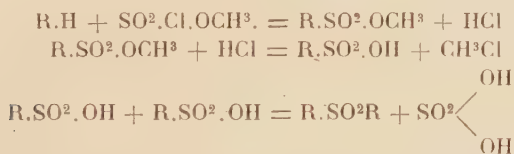
(1) *Loc. cit.*

Il n'est guère douteux qu'il se soit fait un mélange d' α -naphthalène sulfonate et de β -naphthalène sulfonate car l'indice de saponification du mélange est le même que celui du dérivé α pur. Pour plus de sûreté nous avons dosé le carbone dans le mélange (méthode argento-sulfochromique ⁽¹⁾).

Subst. : 0 g. 1220 ; CO² : 143 cm³ ; H : 761 ; t. : 180 ; C 0/o : 59,3 ; théorie : 59,5.

Ces dérivés fournissent aussi une combinaison cristalline avec l'hexaméthylène-tétramine.

De cette étude nous pouvons donc conclure que le chloro-sulfonate de méthyle donne, par action directe sur les carbures des éthers sulfométhylés. La réaction donne un rendement d'environ 60 0/o. Dans un essai sur le benzène, nous avons trouvé que 60 0/o du S étaient passés à l'état d'éther, 20 0/o à l'état de sulfone, 10 0/o à l'état d'acide sulfonique, 5 0/o à l'état d'acide sulfurique). Les diverses réactions qui rendent compte de ces résultats peuvent s'écrire :



La déméthylation de l'éther par l'acide chlorhydrique limite le rendement de la réaction.

Il est clair que si cette méthode de préparation d'éthers sulfo-aromatiques est avantageuse par suite de sa simplicité, elle a l'inconvénient de conduire parfois à des mélanges de dérivés sulfonés, comme je l'ai indiqué dans le cas du toluène et du naphthalène.

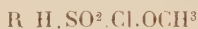
(¹) On sait que cette méthode instituée par L. J. Simon, consiste à brûler les substances organiques par le mélange SO³H² + Cr²O⁷Ag² dans des conditions bien déterminées ; le volume de CO² dégagé donne la teneur en carbone de la substance brûlée ; cette méthode nous a donné d'excellents résultats (pour les substances non azotées).

CHAPITRE II

Action du chlorosulfonate de méthyle sur le camphre.

Ayant besoin pour notre travail d'un éther sulfométhylé actif sur la lumière polarisée nous avons cherché à préparer un tel éther par l'action du chlorosulfonate de méthyle sur le camphre. Nous avons fait une étude plus détaillée du camphre sulfonate de méthyle et de l'acide correspondant, lorsque nous nous sommes aperçu que la réaction étudiée conduisait à des produits non décrits jusqu'à présent.

Il est classique d'admettre que la sulfonation d'un carbure aromatique par l'acide sulfurique se fait par l'intermédiaire d'un dérivé d'addition $R.H.SO^4H^2$; nous avons vainement tenté d'obtenir des combinaisons analogues du type



avec les carbures étudiés précédemment. Au contraire, avec le camphre un tel dérivé se forme facilement; si on dissout rapidement une molécule de camphre pulvérisé finement dans une molécule de chlorosulfonate de méthyle, on constate que peu à peu le mélange liquide se prend en masse, en même temps qu'il y a un notable dégagement de chaleur. Au bout d'une demi-heure le mélange est transformé en un bloc solide sans qu'il y ait dégagement d'acide chlorhydrique. Un fragment de ce solide est immédiatement décomposé par l'eau en camphre et en chlorosulfonate de méthyle; le dérivé formé est insoluble dans le tétrachlorure de carbone au sein duquel il est avantageux de le préparer; il est un peu soluble dans le chloroforme au sein duquel on

peut le recristalliser en chauffant prudemment : il se présente alors sous forme de petites aiguilles qui disparaissent rapidement à l'air.

Ce dérivé d'addition, chauffé au bain-marie, soit seul, soit en présence de tétrachlorure de carbone se décompose rapidement avec dégagement d'acide chlorhydrique et de chlorure de méthyle. L'expérience nous a montré que, pour préparer l'éther sulfonique du camphre ; il était avantageux d'opérer la décomposition en présence de 2 molécules au moins de tétrachlorure de carbone.

Si on n'emploie pas de diluant, la proportion d'éther diminue, et la formation d'acide augmente par suite d'une déméthylation subsidiaire :



Lorsque le dérivé d'addition est entièrement décomposé, c'est-à-dire lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, le liquide restant contient à côté de l'éther cherché, de l'acide sulfurique, de l'acide camphre-sulfonique, et une notable proportion de camphre. Les acides sont facilement éliminés par traitement avec de l'eau glacée et extraction à l'éther. Finalement l'extrait éthéré, contient l'éther cherché souillé de camphre. On pourrait penser que la façon la plus pratique d'éliminer le camphre consiste à faire une distillation fractionnée ; mais malheureusement, lors de la rectification, le camphre cristallise par sublimation dans le réfrigérant ; l'éther est soluble dans le camphre, et finalement le distillat renferme toujours du camphre. Le moyen le plus avantageux que nous ayons trouvé consiste à utiliser une curieuse propriété du camphre sulfonate de méthyle : sa solubilité dans les alcalis (titre 2 à 3). Il suffit alors de traiter la couche éthérée par une lessive alcaline ; et après élimination de l'éther qui contient la majeure partie du camphre, de précipiter la solution alcaline à laquelle on a ajouté de la glace pilée, par de l'acide chlorhydrique (dilué et froid) :

l'éther camphre-sulfonique cristallise immédiatement. On essore après une demi-heure, sèche à basse température, recristallise dans l'alcool méthylique, puis dans du pétrole léger ($T_e : 80^\circ$).

Dans divers essais, le rendement final varia entre 50 et 60 o/o du camphre mis en œuvre.

Cet éther se présente sous forme de gros cristaux transparents, à arêtes très nettes si on l'a cristallisé dans l'alcool méthylique, sous forme d'aiguilles opaques si on l'a recristallisé dans le pétrole.

Il fond à 76° et est aisément soluble dans les solvants organiques, il est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis dilués, d'où les acides le reprécipitent aisément. Il présente les mêmes mouvements rotationnels que le camphre lorsqu'on en dépose un cristal sur une surface bien propre d'eau distillée.

On peut aisément le distiller dans le vide sans décomposition appréciable. $E_{20} = 201^\circ$. On ne peut pas le distiller à la pression ordinaire sans le décomposer.

Il est difficilement hydrolysable par l'eau, même bouillante, sans doute par suite de son insolubilité; on l'hydrolyse aisément à l'autoclave à 120° ce qui permet d'obtenir aisément des solutions pures de l'acide sulfonique correspondant.

Analyse :

Subst. : 0 g. 005 945; CO_2 : 0,011 712; H_2O : 0,004 023; C o/o : 53,71; H o/o : 7,57; théorie o/o : C : 53,63; H : 7,37.

Subst. : 0 g. 3030; SO_4Ba : 0,2911; S o/o : 13,1; théorie : S o/o : 13,0.

Saponification :

Subst. : 0 g. 1802. KOH décinorm. utilisée : 7 cm³ 30. P. M. : 246,8; théorie : 246.

Cet éther possède un pouvoir rotatoire beaucoup plus élevé que ceux des éthers des autres acides sulfoniques du camphre. Il est remarquable que ce pouvoir rotatoire ne

varie pas après distillation de l'éther, il n'y a donc pas eu racémisation lors de la distillation.

Le tableau suivant donne les pouvoirs rotatoires pour la raie jaune du sodium, pour les raies jaunes et la raie verte du mercure.

Solvant	Concentration	ρ_{JNa}	ρ_{JHg}	ρ_{VHg}
Chloroforme	4,7 o/o	98°6	103°6	120°1
Alc. méthylque. . .	5 o/o	83°1	87°2	101°1

La propriété chimique la plus curieuse de cet éther est sans doute sa solubilité dans la soude ; je serai amené plus loin à examiner comment on peut s'expliquer cette anomalie.

Il jouit des propriétés habituelles des éthers sulfoniques ; il se combine aux diverses bases tertiaires, et en particulier à l'hexaméthylène-tétramine.

Campbre sulfonate de méthylhexaméthylène-tétramine
 $C^{10}H^{15}OSO^3.(C^6H^{12}N^3N.CH^3)$. Contrairement aux corps analogues que j'ai préparés ce sel est soluble dans le chloroforme ; cette particularité est due sans aucun doute à la présence du radical campbre, car tous les sels d'amines que nous avons préparé à partir de cet acide campbre sulfonique sont solubles dans le chloroforme. Nous avons isolé le sel d'hexaméthylène-tétramine, en faisant la condensation de l'éther (1 mol.) avec l'hexaméthylène-tétramine (1 mol.) dans $CHCl_3$, évaporant à sec, et faisant finalement cristalliser dans l'alcool butylique normal. Ce dérivé forme de beaux cristaux prismatiques fondant à 192°-193°.

Analyse :

Subst. : 0 g. 009 104 ; CO_2 : 0,017 700 ; H_2O : 0,006 104 ; C o/o : 53,0 ; H o/o : 7,5.

Subst. : 0 g. 004 765 ; N : 0 cm³ 603 ; H : 747,4 ; t. : 16° ; N o/o : 14,50 ; théorie o/o : C : 52,9 ; H : 7,8 ; N : 14,49.

L'acide sulfonique correspondant à l'éther peut être obtenu en évaporant une solution aqueuse de cet acide préparée par hydrolyse de l'éther comme il a été dit plus haut. On l'obtient ainsi sous forme de cristaux extrêmement hygroscopiques. Aussi avons-nous surtout examiné quelques sels de cet acide. Quant au chlorure et à l'amide, ils seront étudiés en détail dans le chapitre suivant. J'ai néanmoins déterminé le pouvoir rotatoire de l'acide dans l'eau. En hydrolysant un poids connu d'éther, on peut en effet obtenir une solution aqueuse de concentration connue. Le pouvoir rotatoire est $+ 103^{\circ}$ pour la raie verte du mercure ($C = 4$ o/o).

Les solutions aqueuses de cet acide se comportent comme des solutions d'un acide fort. Elles dissolvent aisément le magnésium et le zinc en donnant les sels correspondants ; les solutions concentrées sont facilement précipitées par des solutions de sel marin (avec précipitation du sel de sodium de l'acide sulfonique).

Nous avons préparé quelques sels purs de l'acide camphre sulfonique en neutralisant les solutions aqueuses d'acide par quelques bases ou carbonates.

Camphre sulfonate de sodium $C^{10}H^{15}O \cdot SO^3Na$. Il est moyennement soluble dans l'eau ; la solution obtenue précipite par addition de soude concentrée ; on le recristallise facilement de l'alcool à 80° dans lequel il est peu soluble à froid et bien soluble à chaud ; on l'obtient alors sous forme de beaux prismes brillants contenant $3H^2O$; une partie de cette eau part déjà à froid sur l'acide sulfurique : on obtient facilement le sel anhydre en chauffant le sel hydraté à 100° , mais il reprend alors rapidement $3H^2O$ à froid, au contact de l'air humide.

Analyse :

Subst. : 0 g. 5170 ; SO^3Na^2 : 0,1190 ; Na o/o : 7,47 ; théorie : 7,46.

Subst. : 0 g. 5225 ; H^2O : 0,0914 ; H^2O o/o : 17,50 ; théorie : 17,53 ;

Pouvoir rotatoire dans l'eau (sel hydraté). $C = 5$ o/o.

Raie jaune du sodium : $\alpha = + 65^{\circ}5$.

Raie verte du mercure : $\alpha = + 79^{\circ}7$.

Le pouvoir rotatoire moléculaire du sel est donc 201 pour la raie D, et 245,5 pour la raie verte du mercure.

Camphre sulfonate d'ammonium $C^{10}H^{15}O \cdot SO^3NH^4$. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme et insoluble dans l'éther. On l'obtient en fines aiguilles anhydres, lorsqu'on précipite par l'éther anhydre, une solution du sel dans l'alcool absolu.

Analyse :

Subst. : 0 g. 3278 ; SO^4Ba : 0,3085 ; S o/o : 12,90 ; théorie : 12,85.

Pouvoir rotatoire dans l'eau : $C = 4$ o/o.

Raie jaune du sodium : $\alpha = + 77^{\circ}5$.

Raie verte du mercure : $\alpha = + 96^{\circ}5$.

Pouvoir rotatoire dans l'alcool : $C = 2$ o/o.

Raie jaune du sodium : $\alpha = + 76^{\circ}5$.

Raie verte du mercure : $\alpha = + 96^{\circ}7$.

Les sels de baryum, de zinc, de magnésium sont mal cristallisés ; nous avons préféré étudier quelques sels d'amines aromatiques en vue de leur comparaison avec les amides correspondantes.

Camphre sulfonate d'aniline $C^{10}H^{15}O \cdot SO^3H \cdot C^6H^5NH^2$. On l'obtient aisément par neutralisation, en solution aqueuse et en présence d'héliantine, de l'acide sulfonique par l'aniline. Une fois sec, on le recristallise avantageusement dans du chloroforme sec, car il est trop soluble dans l'eau ou l'alcool pour y être recristallisé ; au contraire le chloroforme n'en dissout que 8 g. 2 par litre à 20°, et le dissout abondamment à chaud. On l'a ainsi sous forme de belles aiguilles brillantes (qui peuvent être obtenues très pures).

Analyse :

Subst. : 0 g. 4070 ; SO^4Ba : 0,2910 ; S o/o : 9,80, théorie : 9,85.

Pouvoir rotatoire dans l'eau : $C = 3$ o/o.

Raie D : $\alpha = + 60^{\circ}0$; raie verte du mercure : $\alpha = + 75^{\circ}9$.

Pouvoir rotatoire dans CHCl^3 : $C = 0,5$ o/o.

Raie verte du mercure $\alpha = 65^{\circ}5$.

Exposées à l'air les aiguilles brillantes du sel d'aniline deviennent opaques : nous nous sommes alors aperçu qu'elles



Fig. 2.

contenaient du chloroforme de cristallisation ; pour déterminer la teneur en chloroforme de ces cristaux, nous avons appliqué un procédé qui nous a servi maintes fois par la suite pour déterminer la teneur en solvant volatil de cristaux retenant du chloroforme, de l'acétone, du benzène de cristallisation. Cette détermination est en effet assez délicate. Nous y sommes arrivé en faisant une étude chronométrique pondérale de la perte du solvant sur un échantillon de cristaux

exposés à l'air. Il est commode d'opérer de la façon suivante dans une nacelle tarée placée sur un des plateaux d'une balance, on introduit environ 2 grammes de camphre sulfonate d'aniline humide encore de chloroforme. On établit l'équilibre avec des poids marqués : cet équilibre est rompu avec le temps par suite de la perte de solvant; on le rétablit en notant l'heure, et on peut ainsi tracer une courbe représentant les poids de solvant disparu avec le temps. La première portion de la courbe représente le départ du solvant d'interposition; la seconde celui du départ du solvant de cristallisation. Ces deux courbes sont réunies par une portion présentant un point d'inflexion : c'est ce point qui détermine le moment où le solvant d'interposition est disparu et où tout le solvant de cristallisation est encore dans l'échantillon étudié. Dans le cas qui nous occupe, celui du camphre sulfonate d'aniline, la courbe représentative a l'allure ci-contre.

Il suffit alors d'éliminer complètement le solvant en plaçant l'échantillon dans le vide à 90° pour déterminer le poids de cristaux secs correspondant, et avoir ainsi la teneur exacte du camphre sulfonate d'aniline en chloroforme.

Nous avons ainsi pu constater que ce sel cristallise avec une molécule de chloroforme.

Voici deux déterminations effectuées par ce procédé :

0 g. 7631 perdent 0,2053 de CHCl^3 ; d'où CHCl^3 o/o : 26,90.

0 g. 8739 perdent 0,2351 de CHCl^3 ; d'où CHCl^3 o/o : 26,90 o/o;
théorie : 26,88 o/o.

On voit que ce procédé donne de bons résultats; les résultats sont bons chaque fois que le point d'inflexion est facile à déterminer.

De même le camphre sulfonate d'aniline cristallise de l'acétone en lamelles hexagonales correspondant à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{OSO}^3\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2 + \text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$.

On peut aussi obtenir des combinaisons avec le benzène et le toluène.

Le camphre sulfonate d'aniline chauffé au bain de paraffine, ne fond pas nettement; il se décompose suivant un mode que j'aurai l'occasion de signaler plus loin, en camphre droit ordinaire qui distille, et en acide sulfanilique :



Le camphre α a été caractérisé par son point de fusion, son pouvoir rotatoire dans l'alcool et dans le tétrachlorure de carbone; l'acide sulfanilique a été dosé par alcalimétrie et identifié avec l'acide sulfanilique obtenu par la voie habituelle.

Pour vérifier la pureté du camphre sulfonate d'aniline, on peut déterminer son poids moléculaire par alcalimétrie : en effet, l'aniline n'a pas d'action sur le virage de la phtaléine.

o g. 2802 nécessitent 8,65 cm³ de KOH N/10; d'où : P. M. = 323,9; théorie : 325.

Nous avons préparé de la même façon que le sel d'aniline les sels d'ortho et de paratoluidine, et nous avons vérifié leur pureté par un dosage alcalimétrique.

Camphre sulfonate d'o-toluidine



Il cristallise aussi avec une molécule de chloroforme.

o g. 2523 nécessitent 7,45 cm³ de KOH décinormale; d'où : P. M. = 338,6; théorie : 339.

Pouvoir rotatoire pour la raie verte :

Dans l'eau $[\alpha]_D = + 74^{\circ}0$. (C : 0,6 o/o)

Dans le chloroforme $[\alpha]_D = + 63^{\circ}9$. (C : 1,1 o/o)

Camphre sulfonate de p-toluidine



Il cristallise avec une molécule de chloroforme et est moins soluble dans le chloroforme que les sels précédents.

o g. 3022 nécessitent 8,90 cm³ de KOH décinormale; d'où : P. M. = 337,2; théorie : 339.

Pouvoir rotatoire pour la raie verte :

Dans l'eau $[\alpha]_D = + 73^{\circ}9$. (C : 0,6 0/0)

Dans le chloroforme $[\alpha]_D = + 66^{\circ}6$. (C : 1,2 0/0)

Les sels d'aniline, d'*o*-toluidine, de para-toluidine, d'hexaméthylène-tétramine-méthylée, aussi bien que le sel de sodium, doivent être à peu près complètement dissociés en milieu aqueux, puisque tous les pouvoirs rotatoires déterminés sur ces sels conduisent à peu près à la même valeur pour le pouvoir rotatoire moléculaire. On a, par exemple, pour la raie verte :

Camphre sulfonate de sodium R. M. : 245,6

Camphre sulfonate de méthylhexaméthylène-tétramine R. M. : 245,5

Camphre sulfonate d'aniline R. M. : 246,5

Camphre d'*o*-toluidine R. M. : 250,8

Camphre de *p*-toluidine R. M. : 250,5

Les sels des toluidines ont un pouvoir rotatoire moléculaire un peu plus grand que celui des autres sels ; la différence semble être supérieure à celle qu'expliqueraient des erreurs expérimentales.

Camphre-sulfonate de quinine



Il a été préparé en neutralisant une solution d'acide sulfonique bouillante par de la quinine. Après filtration, la solution aqueuse lentement refroidie, laisse déposer des aiguilles brillantes. Si on refroidit trop rapidement, le corps se dépose à l'état huileux. On peut aussi obtenir ce sel par double décomposition entre le sel de sodium de l'acide sulfonique et le chlorhydrate de quinine. Les aiguilles obtenues sont très peu solubles dans l'eau, bien solubles dans l'alcool méthylique et le chloroforme, le sel obtenu cristallise avec une molécule d'eau (?).

Analyse :

Subst. : 0 g. 5958; H²O : 0,0156; H²O o/o : 2,6; théorie o/o : 3,08.

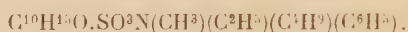
Subst. sèche : 0 g. 5802; SO⁴Ba : 0,2405; S o/o : 5,68; théorie : 5,65.

Pouvoir rotatoire (raie verte) :

Dans l'alcool méthylique. $\alpha_D = -89^{\circ}5$. (C : 1,2)

Dans le chloroforme . . . $\alpha_D = -43^{\circ}2$. (C : 2,5)

Camphre sulfonate de méthyl-éthyl-n-butyl-phényl ammonium



Ce sel a été préparé pour rechercher incidemment s'il serait possible de l'obtenir sous forme de deux isomères stéréochimiques non énantiomorphes. En effet, l'atome d'azote dans un tel composé est asymétrique. On a réussi dans quelques cas à montrer que quelques camphres sulfonates (dérivés en particulier de l'acide de Reychler) analogues pouvaient être séparés en deux isomères à pouvoirs rotatoires différents. Nous montrerons plus loin que l'acide sulfonique obtenu à partir du camphre par la méthode que nous avons indiquée est nouveau ; aussi avons-nous essayé si ce camphre sulfonate de méthyl-éthyl-*n*-butyl-phényl-ammonium se prêterait à une séparation.

Ce sel a été préparé en fixant une molécule de camphre sulfonate de méthyle sur une molécule de la *n*-butyl-éthyl-aniline.

L'aniline substituée a été préparée de la façon suivante : on est parti de l'éthylaniline du commerce qui a été soigneusement redistillée ; la fraction de tête contient toujours un peu d'eau ; cette fraction éliminée, l'éthylaniline, qui distillait à point fixe, a été considérée comme pure (son chloroplatinate contient la quantité théorique de platine). L'éthylaniline est alors additionnée d'un petit excès (5 o/o) de bromure de *n*-butyle et chauffée au réfrigérant ascendant vers 135°, jusqu'à ce que la réaction soit terminée : à ce

moment, le bromure ne se condense plus dans le réfrigérant. L'opération demande deux heures ; le mélange réactionnel est dissous dans l'eau ; le léger louche formé est éliminé par un lavage à l'éther ; la solution aqueuse additionnée de potasse laisse déposer une huile qui est extraite à l'éther puis redistillée après élimination de l'éther : on obtient ainsi l'éthyl-butylaniline brute avec un rendement de 80 o/o. Cette aniline ne bout pas à point fixe (240-245°). Nous l'avons dissoute dans la quantité juste nécessaire d'acide chlorhydrique dilué ; puis la solution obtenue est additionnée de cyanate de potassium ; on acidule le liquide pour redissoudre la base qui s'est déposée ; on filtre l'urée ; l'huile est à nouveau reprecipitée par la potasse, extraite à l'éther et redistillée.

Elle distille à nouveau sur trois degrés ; nous l'avons alors de nouveau redissoute dans une grande quantité d'eau additionnée de la quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour neutraliser la base et nous avons précipité la solution bouillante de chlorhydrate ainsi obtenue par l'acide picrique. Le picrate ainsi formé est essoré et recristallisé dans l'alcool à 50° jusqu'à ce qu'il fonde à 100°. Le picrate obtenu est alors mis en suspension dans l'eau, puis décomposé par la soude à la température du bain-marie. L'huile finalement obtenue est redistillée : elle distille entièrement entre 243° et 244°. Nous avons vérifié sa pureté en dosant le platine dans son chloroplatinate, qui cristallise avec une molécule d'eau.

Analyse :

Subst. : 0 g. 7440 ; H²O : 0,0169 ; H²O o/o : 2,27 ; théorie o/o : 2,30.

Subst. hydr. : 0 g. 2660 ; Pt : 0,0664 ; Pt o/o : 24,9 ; théorie o/o : 24,9.

Subst. anh. : 0 g. 3429 ; Pt : 0,0874 ; Pt : 25,48 ; théorie o/o : 25,52.

Ce chloroplatinate est un peu soluble à chaud dans l'eau chlorhydrique : ce qui permet de l'obtenir sous forme de belles lamelles jaune orangé.

Pour réaliser la combinaison du camphre sulfonate de méthyle avec la butyléthylaniline, nous avons opéré au sein d'un milieu anhydre ; l'expérience nous a, en effet, montré que le sel cherché est très déliquescent, et il est difficile d'obtenir des produits cristallisés si on opère en présence de traces d'humidité ; on peut encore opérer en chauffant simplement le mélange équimoléculaire d'amine et d'éther méthylique à 120° pendant deux heures : la glu obtenue est alors dissoute dans le tétrachlorure de carbone à chaud et la solution abandonnée à la cristallisation. On obtient ainsi le sel sous forme de beaux prismes (unitaires ou du moins paraissant l'être au microscope). Malheureusement, ces cristaux abandonnés à l'air se transforment rapidement, par absorption de l'humidité atmosphérique, en une glu peu facilement maniable.

Nous avons vérifié que ces prismes représentaient bien le sel cherché, en passant au chloroplatinate correspondant, qui cristallise en belles aiguilles orangé, anhydres.

Analyse :

Subst. : 0 g. 3440 ; Pt : 0,0876 ; Pt o/o : 24,6 o/o ; théorie o/o : 24,7.

Le sel d'ammonium obtenu est *très* soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, le benzène, l'acétate d'éthyle ; il est insoluble dans le tétrachlorure de carbone froid, dans l'éther et dans l'éther de pétrole ; dans ces conditions, on ne pouvait espérer le fractionner que par des précipitations fractionnées au sein de solvants rigoureusement anhydres. Malgré de nombreux essais, nous ne sommes pas arrivé à obtenir de cette façon un résultat concluant : si le produit initial a bien le pouvoir rotatoire qu'on peut déduire du calcul (c'est-à-dire obtenu en divisant le pouvoir rotatoire moléculaire des camphre-sulfonates par le poids moléculaire), les diverses fractions obtenues ont des pouvoirs rotatoires trop voisins pour qu'on puisse affirmer qu'il ne s'agit pas d'erreurs

expérimentales. Naturellement, ces pouvoirs rotatoires étaient pris, après élimination totale du solvant, par chauffage à 90° sous vide des échantillons à examiner. Mais dans la manipulation du produit sec, sa pesée, il peut y avoir des absorptions d'eau, dues à l'extrême déliquescence des échantillons, qui justifient largement les différences obtenues entre les pouvoirs rotatoires des échantillons successifs et le pouvoir rotatoire de l'échantillon initial. Ce sel, par suite de ses propriétés, nous ayant paru peu propice à un fractionnement, nous n'avons pas cru devoir poursuivre nos essais dans cette direction.

Structure de l'acide sulfonique préparé par l'action du chlorosulfonate de méthyle sur le camphre.

Les différents modes de sulfonation appliqués pour sulfonner le camphre n'ont conduit jusqu'ici qu'à deux acides sulfoniques distincts et bien caractérisés.

1° L'acide de Reyhler ⁽¹⁾ désigné souvent sous le nom d'acide β -camphre sulfonique, préparé par l'action à froid de l'acide sulfurique sur le camphre en présence d'anhydride acétique.

2° L'acide de Kipping et Pope, désigné souvent sous le nom d'acide II camphre sulfonique qui a été préparé par 3 voies différentes : a) action de l'oléum sur le camphre ⁽²⁾; b) action de la chlorhydrine sulfurique sur le camphre ⁽³⁾; c) réduction par la poudre de zinc de l'acide *d*-camphre- α -bromo-II-sulfonique ⁽⁴⁾.

De nombreux dérivés de ces acides ont été préparés; la comparaison du pouvoir rotatoire, du point de fusion de ces dérivés avec le pouvoir rotatoire, le point de fusion des déri-

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, sér. 3, t. XIX, 1898, p. 120.

⁽²⁾ *J. of Chem. Soc.*, t. LXIII, 1893, p. 573.

⁽³⁾ *J. of Chem. Soc.*, t. LXVII, 1895, p. 357.

⁽⁴⁾ *J. of Chem. Soc.*, t. LXXIX, 1901, p. 370.

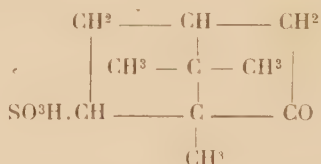
vés correspondants de l'acide que nous avons entre les mains, nous ont amené à conclure que l'acide sulfonique obtenu par l'action de la vaillantite sur le camphre n'est ni l'acide de Reyhler, ni celui de Kipping.

Voici quelques exemples qui ne laissent aucun doute à ce sujet :

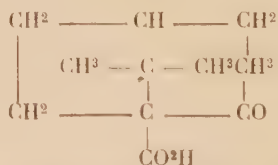
	[M] _D	P. F. du chlorure	P. F. de l'amide	P. F. de l'anilide	P. R. de l'anilide dans CHCl ₃
Acide de Reyhler.	+ 51	68°	132°	119°	+ 67°
A. de Kipping et					
Pope	+ 172	137°	135°	?	?
Nouvel acide . .	+ 194	88°	142°	124°	— 143°

Nous avons alors essayé de déterminer la constitution de ce nouvel acide, par la méthode qui a servi récemment ⁽¹⁾ à fixer la constitution des deux acides déjà connus.

On attribuait à l'acide de Reyhler, avant les travaux de Wedekind, Schenk et Stüsser, une formule représentée par le schéma suivant :



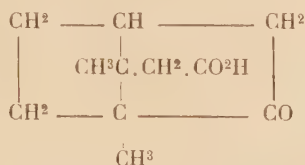
qui expliquait le passage aisé du bromure de cet acide au β -bromo ou 6-bromo-camphre. Mais les auteurs allemands, en oxydant le sulfoxyde chloré correspondant à l'acide de Reyhler (oxydation par le permanganate alcalin), ont obtenu un mono-acide, l'acide cétopinique.



⁽¹⁾ *Ber. D. G.*, t. LVI, 1923, p. 633.

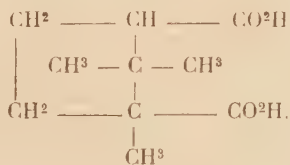
Il faut donc bien admettre que l'acide de Reychler était sulfoné en 10 sur un groupe méthyle.

De même les auteurs allemands ⁽¹⁾ en oxydant le chloro-sulfoxyde correspondant à l'acide de Kipping par le même agent, ont obtenu un autre mono-acide :

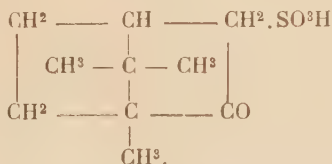


l'acide isocétopinique, ce qui fixe la composition de l'acide de Kipping comme étant un dérivé sulfoné à l'un des deux groupes méthyle situés sur le pont.

Pour déterminer la position du groupement sulfonique dans notre acide, nous avons oxydé le sel de sodium par le permanganate alcalin et par l'acide nitrique. Dans les deux cas nous avons obtenu de l'acide camphorique ordinaire, c'est-à-dire un diacide :

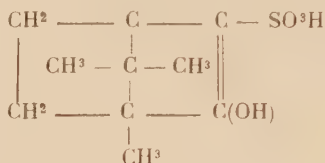


Cet acide camphorique est accompagné de dérivés nitrés si on oxyde avec l'acide nitrique. La formation d'acide camphorique ne peut s'expliquer que si l'acide sulfonique était substitué en α .



(1) *Ber. D. G.*, t. LVI, 1923 p. 1557.

Cependant, comme l'éther sulfonique de cet acide est soluble dans les alcalis dilués, il faut admettre que les dérivés de cet acide peuvent aussi exister sous une forme énolique.



Toutefois remarquons qu'il ne nous a pas été possible de benzoyler l'éther sulfonique par la méthode de Schotten-Baumann, et que cet éther ne colore pas le perchlorure de fer.

Oxydation permanganique. — 25 g. de sel de sodium de l'acide sulfonique sont dissous dans 200 cm³ d'eau, on ajoute 50 cm³ de lessive de soude à 30 o/o, et porte au bain-marie; on ajoute par petites fractions 40 g. de MnO⁴K dissous dans le minimum d'eau. Après 30 minutes on détruit l'excès d'oxydant par du gaz sulfureux; on filtre et acidule le filtrat: il cristallise 12 g. d'acide camphorique fondant à 187°. Nous avons déterminé son poids moléculaire par acidimétrie, son pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu (+ 47°8). Enfin une combustion argento-sulfo-chromique donne au produit d'oxydation une teneur de 59,9 o/o en carbone (calculé pour l'acide camphorique 60 o/o).

Oxydation nitrique. — 20 g. de sel de Na de l'acide sulfonique sont dissous dans le minimum d'eau au bain-marie; on ajoute alors 50 cm³ d'acide azotique concentré. Il se fait une huile qui se sépare; cette huile sous l'action de la benzine, se scinde en une fraction soluble et en cristaux qui ont été identifiés avec l'acide camphorique par le procédé indiqué plus haut; quant à la fraction soluble dans la benzine, elle se présente, après élimination de la benzine sous forme d'une huile jaune qui ne cristallise que partiellement à la longue; je ne l'ai pas étudiée plus avant.

CHAPITRE III

Action du sulfate diméthylque sur les phénols et leurs éthers. Préparation d'éthers sulfométhylques.

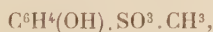
Les méthodes qui servent habituellement à préparer les éthers sulfo-aromatiques sont les suivantes :

1^o Traitement du sulfochlorure par un alcool en présence d'un alcali à froid (1) (par une réaction analogue à celle de Schotten et Bauman).

2^o Double décomposition entre le sel d'argent d'un acide sulfonique et l'iodure de méthyle (2).

3^o Alcoylation par chauffage à sec d'un mélange du sel de potassium d'un acide sulfonique avec le sulfate diméthylque (3).

Aucune de ces méthodes ne peut conduire aux éthers sulfo-aromatiques dérivant des phénols : un corps d'un type aussi simple que le phénol-sulfonate de méthyle



n'était pas connu avant que nous l'ayons obtenu récemment.

En effet, la première méthode indiquée, exigerait qu'on partit d'un corps tel que $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})\text{SO}^2\text{Cl}$ qui serait obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le phénolsulfonate de potassium. Malheureusement, une telle action ne conduit pas, au moins de façon avantageuse au chlorure cherché, par suite d'une réaction prépondérante du perchlorure sur la fonction phénolique. Il est vrai qu'on pourrait

(1) Z. FÜLDI. *Ber.*, t. LIII, 1920, p. 1836.

(2) KURBATOW. *Ber.*, t. VI, 1873, p. 197.

(3) ULLMANN. *Ann. de Chemie*, t. CCCXXIII, 1903, p. 117.

tenter d'obtenir un chlorure par action directe de la chlorhydrine sulfurique sur les phénols. Mais des travaux récents ⁽¹⁾ ont montré que cette action conduit à des produits complexes dérivant habituellement d'acides polysulfonés. La seconde méthode qu'on pourrait envisager n'est pas non plus utilisable de façon pratique; outre la grande quantité d'argent qu'elle nécessite, elle a l'inconvénient de donner un faible rendement, car il y a toujours méthylation plus ou moins complète du groupement phénolique par l'iodure de méthyle.

On peut adresser le même reproche à la troisième méthode, qui au surplus ne nous a pas donné de résultats dans les essais que nous avons faits.

Enfin on pourrait penser qu'ici encore, le moyen le plus simple de sulfométhyle un phénol serait de le traiter par le chlorosulfonate de méthyle; il n'en est rien: bien que ce corps réagisse très aisément sur le phénol avec élimination d'acide chlorhydrique, nous n'avons pu isoler de phénolsulfonate de méthyle dans les produits de la réaction; il est vraisemblable que le groupement oxyhydrile phénolique entre en jeu et donne au moins initialement du méthylsulfate de phényle. Nous n'avons pas étudié plus avant la réaction ⁽²⁾.

Ayant eu l'occasion de constater qu'au contraire, on pouvait obtenir d'emblée, par simple action du sulfate diméthylque sur le phénol, le phénolsulfonate de méthyle, nous avons étudié de plus près cette réaction qui est d'ailleurs assez complexe.

On sait depuis longtemps que le sulfate diméthylque agissant sur les phénols en présence d'alcalis agit comme méthylant.



⁽¹⁾ *Mon. f. Ch.*, t. L, 1929, p. 56.

⁽²⁾ Signalons aussi qu'inversement le sulfate diméthylque qui sulfométhyle aisément les phénols, s'est montré incapable de sulfométhyle le camphre.

La réaction que nous allons étudier est totalement différente : elle est exécutée à chaud, et en l'absence d'eau.

Nous décrirons une expérience type : l'action du sulfate diméthylque sur le phénol.

Le sulfate diméthylque dissout bien tous les phénols que nous avons étudiés ; il ne nous a pas paru qu'il y ait ni réaction, ni formation de composé d'addition, si on abandonne à froid, un mélange équimoléculaire de sulfate et de phénol. Au contraire, si on chauffe ce mélange au bain-marie dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on ne tarde pas à voir un gaz se dégager du milieu, en même temps qu'un liquide se condense dans le réfrigérant, et rentre en réaction ; ce liquide est de l'anisol comme nous avons pu le constater dans une expérience où il fut recueilli séparément ; quant au gaz qui se dégage, et qui est combustible, c'est de l'oxyde de méthyle que nous avons caractérisé en le recueillant dans un barboteur bien refroidi contenant de l'oléum. L'oléum redistillé nous a fourni du sulfate diméthylque caractérisé aisément par son indice, son point d'ébullition, son indice de saponification.

Lorsque le dégagement d'oxyde de méthyle cesse, nous considérons la réaction comme terminée (ce dégagement est insensible au bout de deux heures de chauffe à 95°). Tous les phénols que nous avons étudiés : phénol, ortho-méta-paracrésol, a. salicylique, a. *p*-oxybenzoïque, gaïacol, hydroquinone, résorcine, pyrocatéchine, α -naphtol, β -naphtol, ainsi que leurs éthers méthyliques : anisol, etc... réagissent de façon analogue avec dégagement d'oxyde de méthyle. Mais, avec les différents phénols, le dégagement a lieu à une température plus ou moins élevée ; il n'est sensible avec les éthers, avec le paracrésolate de méthyle en particulier, que vers 140°. Aussi est-ce à cette température que nous avons opéré avec les éthers.

Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, le mélange réactionnel est un liquide brun fort visqueux qui se décompose

en grande partie lorsqu'on tente de le distiller dans le vide. Pour étudier sa composition, nous l'avons traité par un mélange d'eau glacée et d'éther sulfurique. On obtient ainsi une fraction A soluble dans l'eau ; la fraction soluble dans l'éther est alors épuisée par une solution de soude diluée qui dissout les produits phénoliques et laisse une fraction éthérée B contenant les produits insolubles dans les alcalis ; la portion dissoute dans la soude est alors additionnée d'un mélange bien refroidi d'acide chlorhydrique et d'éther ; on obtient ainsi une fraction éthérée C contenant les produits phénoliques. Il est avantageux de laver B soigneusement à l'eau, et de neutraliser rapidement la solution alcaline contenant les produits phénoliques car ces deux fractions contiennent les sulfo-éthers qui risquent de se saponifier en présence d'alcalis. Les fractions A, B et C ont été étudiées séparément.

FRACTION A. — Elle contient toujours un mélange d'acides sulfoniques avec un peu d'acide sulfurique ; on élimine aisément l'acide sulfurique en neutralisant l'ensemble par du carbonate de plomb ; après avoir éliminé les sels de plomb insolubles par filtration, on décompose les sels de plomb solubles par un courant d'hydrogène sulfuré (Nous avons dosé SO^4H^2 sur une partie aliquote de A en précipitant cette partie aliquote par un excès de chlorure de baryum à froid, et pesant le précipité formé avec 48 heures de repos).

La couche acide débarrassée d'acide sulfurique a été alors neutralisée par de la potasse en présence de phthaléine, et soumise à la cristallisation fractionnée. On a ainsi séparé trois fractions, en recristallisant alternativement dans l'eau et l'alcool. La fraction la plus soluble est du méthylsulfate de potassium, la moins soluble de l'anisolsulfonate de potassium ; la portion intermédiaire est du phénolsulfonate de potassium.

Méthylsulfate de potassium. — Il cristallise anhydre de l'alcool aqueux ; sa teneur en potassium et en carbone

(déterminée par combustion sulfochromique) sont conformes à la théorie. Pour plus de sûreté, nous avons caractérisé l'acide méthylsulfurique par d'autres sels, en particulier par le sel de baryum. Ce sel, ainsi que celui de calcium, se décompose peu à peu lorsqu'on chauffe sa solution au bain-marie; il apparaît ainsi peu à peu du sulfate de baryum qui se dépose; en même temps la solution devient acide. Cette curieuse propriété permet de déceler aisément l'acide méthylsulfurique dans une solution; elle nous a même permis de déterminer de façon approximative la teneur en acide méthylsulfurique de la couche A, car les arylsulfonates de baryum ne sont pas décomposables en solution ⁽¹⁾.

Phénolsulfonate de potassium. — Son isolement au cours du fractionnement est relativement simple, car on le suit aisément en se servant de la magnifique coloration rouge qu'il donne avec le perchlorure de fer.

Anisolsulfonate de potassium. — C'est le plus facile à isoler: il est le plus facilement soluble dans l'alcool; il est relativement moins soluble dans l'eau, et il ne colore pas le perchlorure de fer.

⁽¹⁾ Il est remarquable que cette décomposition du méthylsulfate de baryum ait lieu à froid avec le temps: un flacon contenant des cristaux de méthylsulfate de baryum, ayant été abandonné deux années, a été retrouvé au bout de ce temps contenant un mélange d'eau, acide sulfurique, alcool méthylique, sulfate de baryum, acide méthylsulfurique et méthylsulfate non attaqué. Nous mentionnerons à cette occasion que l'observation antérieurement signalée (*C. R. Acad. Sci.*, t. CLXIX, p. 534) que le méthylsulfate de baryum devenait rose avec le temps, ne semble pas exacte si le sel est pur. Un échantillon rose examiné spectrographiquement, nous a paru contenir du fer; la présence du fer et la décomposition signalée expliquent sans doute la coloration.

Signalons enfin que le sel de calcium de l'acide méthylsulfurique s'altère comme le sel de baryum avec le temps; au contraire le sel de potassium reste stable indéfiniment, ce qui ne semble pas tenir uniquement au fait qu'il est anhydre, puisque sa solution est stable sous l'action de la chaleur.

FRACTION B. — Cette fraction est séchée sur du chlorure de calcium ; puis l'éther est éliminé au bain-marie. Le résidu est distillé sous 1 mm. ; il passe d'abord un peu d'anisol puis beaucoup plus haut, un corps que nous identifierons avec le para-anisol-sulfonate de méthyle ⁽¹⁾.

FRACTION C. — Après séchage de la solution étherée, et élimination de l'éther, on distille comme pour la fraction B ; il passe d'abord un peu de phénol, puis beaucoup plus haut, le phénol parasulfonate de méthyle.

Il est remarquable que les produits obtenus dans l'action du sulfate diméthylique sur l'anisol sont exactement les mêmes que ceux obtenus dans l'action du sulfate diméthylique sur le phénol ; seulement, alors que dans le cas du phénol, les dérivés phénoliques sont prépondérants, c'est le cas inverse dans le cas de l'anisol.

Des expériences faites spécialement pour étudier le bilan de la réaction d'une molécule de sulfate diméthylique sur une molécule de phénol nous ont donné en moyenne les résultats suivants :

Phénolsulfonate de méthyle . . .	0 mol. 16
Anisolsulfonate de méthyle. . .	0 mol. 03
Acide phénolsulfonique . . .	0 mol. 50
Acide anisolsulfonique . . .	0 mol. 10

En partant d'une molécule d'anisol et d'une molécule de sulfate diméthylique :

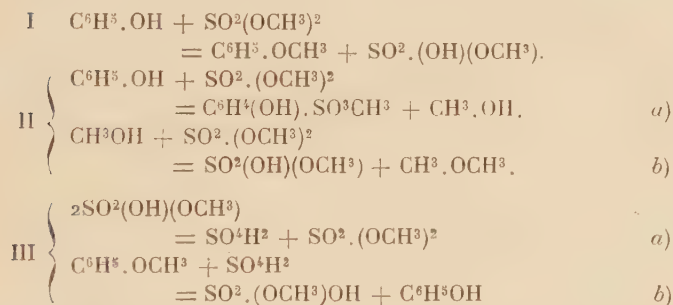
Phénolsulfonate de méthyle . . .	0 mol. 03
Anisolsulfonate de méthyle . . .	0 mol. 25
Acide phénolsulfonique . . .	0 mol. 10
Acide anisolsulfonique . . .	0 mol. 58

On voit que l'action du sulfate diméthylique est fort complexe. Elle ne peut être pratiquement utilisable que si la sul-

(1) Cette fraction ne cristallise jamais entièrement. Il n'est pas impossible qu'il se forme aussi dans la réaction un peu de dérivé ortho-sulfoné.

fonation ne se fait d'une façon appréciable que dans une direction ; dans quelques cas celui du métacrésol en particulier, nous ne sommes pas arrivé à obtenir des sulfoéthers purs : les produits obtenus ne cristallisent que partiellement.

On voit aussi que l'action méthylante du sulfate diméthylque se complique non seulement d'une action sulfonante — qui a été signalée aussi dans le cas de l'action de ce réactif sur certaines amines — mais d'une action déméthylante. Il nous semble que ces trois actions sont représentées par les trois équations suivantes types :



Il semble d'ailleurs que la formation d'acides sulfoniques au cours de la réaction soit due non seulement à l'action de l'acide sulfurique résultant de II a), mais aussi à une déméthylation des éthers $\text{Ar}.\text{SO}^3\text{CH}^3$ par cet acide sulfurique, car nous avons pu dans une expérience spéciale déméthylar l'anisolsulfonate de méthyle en le chauffant avec de l'acide sulfurique concentré.

Avec les acides phénols étudiés — acide salicylique et acide paraoxybenzoïque — les phénomènes observés sont les mêmes ; ils sont toutefois compliqués d'une méthylation du groupement acide : cette méthode de méthylation a été décrite, en ce qui concerne les acides gras.



CHAPITRE IV

Propriétés et caractérisation de quelques sulfo-éthers méthyliques.

Phénol-parasulfonaté de méthyle $C^6H^4(OH)_1SO^3CH^3)_1$.
Il cristallise de la benzine en longues aiguilles ou en gros prismes fondant à 97° ; très soluble dans les solvants organiques, il est relativement moins soluble dans le chloroforme et la benzine. Sa solution alcoolique ne colore pas le chlorure ferrique alcoolique.

Analyse :

Subst. : 0 g. 2348 ; CO_2 : 0,3822 ; H_2O : 0,879 ; C o/o : 44,4 ; H o/o : 4,2 o/o.

Dosage de S ⁽¹⁾ :

Subst. : 0 g. 2235 ; SO^4Ba : 0,2273 ; S o/o : 17,0 o/o ; théorie o/o : C : 44,7 ; H : 4,2 ; S : 17,0.

Une détermination du poids moléculaire de cet éther dans l'acide acétique par cryoscopie donne un poids moléculaire de 190. Théorie : 188. La faible solubilité de cet éther dans la benzine n'a pas permis d'utiliser la benzine comme solvant cryoscopique.

Bien que cet éther soit saponifiable aisément, la détermi-

(¹) Tous les dosages de soufre sur les phénolsulfonates et dérivés voisins ont été faits par le procédé de M. DESVERGÈS (*Ann. chim. analyt.*, 2^e série, t. II, 1920, p. 24) dans lequel on fait passer le soufre lié à l'état d'acide sulfurique, au moyen d'une solution de brome dans l'acide chlorhydrique. Signalons que dans ces conditions l'acide phénolsulfonique passe à l'état de chloranile (et non de bromanile). J'ai donné, en collaboration avec SIMON, quelques détails sur cette méthode (*C. R. Acad. Sci.*, t. CLXXVIII, 1924, p. 1282).

nation de son poids moléculaire par saponification avec un excès de potasse alcoolique titrée et dosage en retour de la potasse non utilisée par l'acide sulfurique en présence de phtaléine ne donne pas de bons résultats. En effet, dans ces conditions, le virage de la phtaléine n'est pas net. Comme nous avons observé le même phénomène avec tous les corps de formule $R(OH)(SO^3CH^3)$, alors que le virage est très net après saponification des composés $R(OCH^3)(SO^3CH^3)$ nous devons conclure qu'il est provoqué par la présence simultanée dans la molécule des groupements oxhydrile et sulfonique. Tout se passe comme si l'introduction du groupement sulfonique exaltait l'acidité du groupe phénolique. On obtient d'ailleurs un virage à peu près net, en prenant le *p*-nitro-phénol comme indicateur.

Pour lever l'incertitude qui pourrait exister dans la formule du composé étudié par suite de cette anomalie, nous avons étudié quelques sels obtenus par neutralisation d'une fraction d'acide résultant de la saponification de l'éther, et nous avons d'autre part préparé un dérivé acétylé et un dérivé benzoylé de cet éther.

Les sels de sodium, potassium, baryum, plomb, cuivre se sont révélés identiques par leur aspect et leur teneur en eau de cristallisation avec ceux de l'acide para-phénol-sulfonique. Il en est de même du sel d'aniline qui fond à la température indiquée par d'autres auteurs ⁽¹⁾ en donnant du phénol et de l'acide sulfanilique.

Acétylphénolsulfonate de méthyle



Préparé en chauffant l'éther au bain-marie avec un excès d'anhydride acétique additionné d'acide sulfurique ou de chlorure de zinc ⁽²⁾. Par addition d'eau glacée au mélange

⁽¹⁾ *Ber.*, t. IV, 1891, p. 978.

⁽²⁾ L'addition d'acétate de sodium fondu ne conduit pas au résul-

réactionnel, on précipite une huile qui cristallise rapidement. Ce dérivé acétylé a été recristallisé dans un mélange de benzine et de pétrole. Il cristallise en longues et fines aiguilles : point de fusion : 71° .

Analyse (méthode argento-sulfo-chromique) ⁽¹⁾.

Subst. : 0 g. 1540 ; CO^2 : 158 cm^3 ; H : 760 ; t. : 22° ; C 0/0 : 47,1 ; théorie : 46,9 0/0.

Benzoylphénolsulfonate de méthyle



Préparé par agitation de l'éther dissous dans un excès de soude diluée, avec du chlorure de benzoyle. Il cristallise du pétrole en aiguilles fondant à 104° .

Analyse : (argento-sulfo-chromique) ⁽¹⁾.

Subst. : 0 g. 2211 g. ; CO^2 : 257 cm^3 ; H : 760 ; t. : 17° ; C 0/0 : 57,6 ; théorie : 57,5 0/0

Les dérivés acétylé et benzoylé mentionnés ci-dessus sont relativement peu solubles dans l'éther.

La détermination du poids moléculaire de ces dérivés par saponification conduit ici encore à la même difficulté que celle signalée plus haut pour le phénolsulfonate de méthyle.

Para-anisol-sulfonate de méthyle : $\text{C}^6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_1(\text{SO}^3\text{CH}_3)_1.$

C'est un corps incolore fondant vers 30° , plus soluble dans les solvants organiques que le dérivé phénolique correspondant ; on peut le recristalliser dans l'éther en s'aidant d'un mélange réfrigérant. Les solutions benzéniques abandonnées

tat, par suite sans doute d'une méthylation du catalyseur aux dépens de l'éther.

(1) Nous avons vérifié que les teneurs en hydrogène de ces composés étaient conformes à la théorie, en dosant l'hydrogène par l'ingénieuse méthode de MM. SIMON et A. J. A. GUILLAUMIN (*C. R. Acad. Sci.*, t. CLXXV, 1922, p. 525).

Dérivé acétylé. H 0/0 trouvé : 4,2 0/0 ; H 0/0 calculé : 4,3 0/0

Dérivé benzoylé. H 0/0 trouvé : 4,0 0/0 ; H 0/0 calculé : 4,1 0/0

à l'évaporation le laissent cristalliser en énormes plaques carrées atteignant facilement 5 ou 6 cm. de côté. Il distille aisément dans un vide de 3 mm. E_3 : 160°.

Analyse :

Subst. : 0 g. 2115 ; CO_2 : 0,3657 ; H_2O : 0,0994 ; C o/o : 47,3 ; H o/o : 5,2 o/o : théorie : C o/o : 47,5 ; H o/o : 4,95.

Dosage de S.

Subst. : 0 g. 2844 ; SO_4Ba : 0,3260 ; S o/o : 15,7 ; théorie o/o : 15,8.

Par hydrolyse de l'éther, on passe aisément à l'acide, puis au sel de baryum qui cristallise anhydre.

Dosage de Ba.

Subst. : 0 g. 5043 ; So_4Ba : 0,2283 ; Ba o/o : 26,65 ; théorie o/o : 26,86.

La détermination du poids moléculaire de l'éther a été faite par cryoscopie, dans la benzine (trouvé : 200) et dans l'acide acétique (trouvé : 199). Le poids moléculaire calculé est 202.

Ce poids moléculaire peut être aisément déterminé par saponification avec un excès de potasse et dosage en retour de l'alcali en excès en présence de phtaléine. Il n'y a cette fois aucune incertitude sur le virage de l'indicateur.

2 g. 228 ont nécessité 10 cm³ 95 de potasse normale : P. M. trouvé : 201 ; théorie : 202.

Le sel d'aniline de l'acide correspondant à l'éther fond à 210°. Il a été identifié au sel de l'acide anisol-parasulfonique préparé par la voie habituelle. Le poids moléculaire de ce sel peut être déterminé par alcalimétrie, l'aniline étant neutre vis-à-vis de la phtaléine.

0 g. 8137 ont nécessité 28 cm³ 95 de potasse décinormale. P. M. trouvé : 281 ; théorie 281.

Ce sel d'aniline fond en donnant naissance à de l'anisol et à de l'acide sulfanilique (identifié par son point de fusion, et un dosage alcalimétrique).

Par action de l'acide nitrique au bain-marie, l'éther $C^6H^4(OCH^3)SO^3CH^3$ donne successivement le dinitro anisol (2-4), puis de l'acide picrique (1).

Par action du brome en solution méthylique au bain-marie sur une solution méthylique de l'éther anisol sulfonique, on obtient un mélange de deux corps dont l'un est soluble dans l'éther, l'autre soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther. Le dérivé insoluble dans l'eau fond, après recristallisation dans l'alcool aqueux (grosses tables) à 61^0 . Nous l'avons identifié avec le corps connu $C^6H^3(OCH^3)_1Br_2Br_1$.

Le dérivé soluble dans l'eau est un acide dont on a préparé le sel de baryum qui est soluble (Il se forme toujours dans l'action du brome, de l'acide sulfurique libre, correspondant à la formation du dérivé dibromé. Cet acide est éliminé par un traitement avec CO^3Ba). Le sel de Ba qui cristallise avec $1H^2O$ en feuilletts brillants semble identique au sel déjà décrit : $C^6H^3(OCH^3)_1Br_2SO^3Ba_1 + H^2O$.

Ortho-crésol sulfonate de méthyle



Recristallisé de la benzine, il fond à 93^0 ; il distille à 200^0 sous une pression de l'ordre du millimètre.

Analyse :

Subst. : 0 g. 2025 ; CO^2 : 0,3527 ; H^2O : 0,0937 ; C o/o : 47,5 ; H o/o : 5,1.

Dosage de S :

Subst. : 0 g. 2839 ; SO^3Ba : 0,3287 ; S o/o : 15,8 : théorie o/o ; C : 47,5 ; H : 4,9 ; S : 15,8.

Nous avons déterminé le poids moléculaire par saponification (indicateur : para nitrophénol).

(1) Le dérivé phénolique $C^6H^1(OH)(SO^3CH^3)$ correspondant traité par l'acide nitrique dans les mêmes conditions donne immédiatement de l'acide picrique.

2 g. 2732 nécessitent 11 cm³ 25 de KOH normale : P. M. : 202 ; théorie : 202.

Le sel de baryum de l'acide sulfonique correspondant à l'éther se présente sous forme d'une masse cireuse amorphe ayant les caractères du sel de baryum de l'acide



la position du groupement sulfoné sera confirmée plus bas.

L'éther fournit un dérivé acétylé :

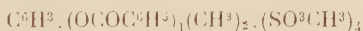


qui recristallisé dans le pétrole léger forme des feuillets fondant à 56°.

Analyse argento-sulfo-chromique :

Subst. : 0 g. 1284 ; CO² : 127 cm³ ; t. : 19° ; H : 755 mm. ; C o/o : 49,3 ; théorie o/o : 49,2.

On a préparé de même un dérivé benzoylé :

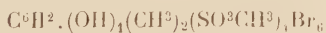


qui fond à 82° (prismes).

Analyse (a. s. c.) :

Subst. : 0 g. 1685 ; CO² : 201 cm³ ; t. : 18° ; H : 738 mm. ; C o/o : 58,5 ; théorie o/o : 58,8.

Par action du brome (1 at.) sur l'éther sulfonique en solution méthylique bien refroidie, on isole facilement après évaporation de l'alcool un produit de substitution



qui cristallise en prismes très réfringents fondant à 143°.

Dosage de S :

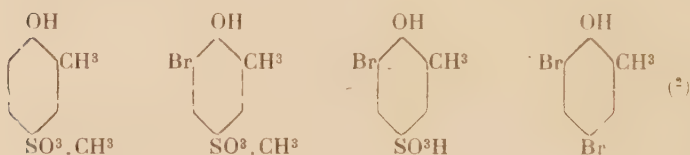
Subst. : 0 g. 3127 ; SO⁴Ba : 0 g. 2572 ; S o/o : 11,3.

Dosage de Br :

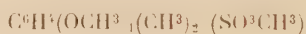
Subst. : 0 g. 2710 ; AgBr : 0,1815 ; Br o/o : 28,5 ; théorie o/o : S : 11,3 ; Br : 28,4.

Le dérivé bromé est toujours mélangé, dans cette réaction, d'acide bromosulfonique.

Par action du brome à la température du bain-marie bouillant, un second atome de brome entre en jeu, et chasse le groupement SO^3H en s'y substituant, de sorte qu'on n'obtient plus qu'un dérivé dibromé de l'ortho-crésol facilement entraînable par la vapeur d'eau. Le dérivé dibromé et l'acide bromosulfonique ont été identifiés à ceux préparés par Claus et Jackson ⁽¹⁾ ce qui fixe la position du groupement sulfonique dans l'éther.



Dérivé sulfométhylé de l'orthocrésolate de méthyle



Ce corps a été préparé à partir de l'éther $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCH}^3)_1(\text{CH}^3)_2$ qui est obtenu lui-même à partir de l'orthocrésol par la méthode d'Ullmann. L'éther sulfométhylé correspondant cristallise de l'éther de pétrole en feuillets fondant à 57°

Dosage de S :

Subst. : 0 g. 3673 ; SO^4Ba : 0 g. 3360 ; S o/o : 14,9 o/o ; théorie o/o : 14,8.

La pureté du corps a été vérifiée par un essai de saponification.

⁽¹⁾ *J. praktische Chemie*, t. XXXVIII, 1888, p. 321.

⁽²⁾ Le sulfate diméthylé qui sulfone si aisément les phénols n'agit pas comme sulfonant sur leurs dérivés bromés, même à des températures un peu supérieures (140°) à celles qui provoquent la sulfonation des phénols. Les essais qui ont porté sur le tribromophénol, le tribromocrésol, le dibromoanisole ont été négatifs en ce qui concerne la sulfonation. Avec le tribromophénol, on a observé seulement la formation de tribromoanisole.

2 g. 098 nécessitent 9 cm³ 65 de KOH normale ; d'où : P. M. trouvé : 217 ; théorie : 216.

Dérivé sulfométhylé du paracrésol



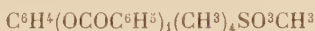
Prismes fondant à 70°.

Analyse (ar. sulf. chrom.) :

Subst. : 0 g. 2073 ; CO² : 201 cm³ ; t. : 17° ; H : 748 ; C o/o : 47,2 o/o ; théorie o/o : 47,5.

La saponification de 2 g. 326 exige 11 cm³ 4 de potasse normale, ce qui fixe le poids moléculaire à 204 ; théorie : 202.

Cet éther fournit un dérivé benzoylé

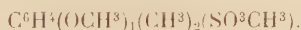


qui fond à 68°.

Analyse (a. s. c.) :

Subst. : 0 g. 1042 ; CO² : 119 cm³ 3 ; t. : 15° ; H : 761 ; C o/o : 58,4 ; théorie o/o : 58,8.

Ether sulfométhylque du paracrésolate de méthyle



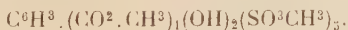
Prismes fondant à 70°.

Analyse (a. s. c.) :

Subst. : 0 g. 2337 ; CO² : 229 cm³ 5 ; t. : 17° ; H : 760 ; C o/o : 49,7 ; théorie o/o : 50.

2 g. 026 nécessitent pour être saponifiés 9 cm³ 35 de KOH normale, ce qui fixe le poids moléculaire à 216 ; théorie : 216.

Ether sulfométhylque du salicylate de méthyle



Il se forme dans l'action du sulfate de méthyle sur l'acide salicylique, sur le salicylate de méthyle ou sur l'acide orthométhoxybenzoïque, ce qui suppose pour le dernier cas une

déméthylation totale de l'acide ortho-méthoxybenzoïque.

Il cristallise de l'éther de pétrole en belles aiguilles fondant à 65° et distillant vers 160° sous un vide de l'ordre du millimètre. Sa solution alcoolique colore le perchlorure de fer en rouge.

Analyse (a. s. c.) :

Subst. : 0 g. 1571; V : 201 cm³; t. : 17°; H. : 760; C o/o : 43,6; théorie : 43,9.

Dosage de S :

Subst. : 0 g. 2819; SO⁴Ba : 0 g. 2682; S o/o : 13,04 o/o; théorie : 13,00.

Les deux fonctions éther se saponifient aisément sous l'action d'un excès de KOH alcoolique; 1 g. 6756 ont exigé par exemple 13 cm³ 65 de KOH normale; ce qui fixe le poids moléculaire à 245,6; théorie : 246.

Cet éther a été identifié au corps préparé par Blau ⁽¹⁾ en traitant par l'iodure de méthyle le sel d'argent de l'acide sulfonique obtenu lui-même en sulfonant le salicylate de méthyle. Les sels de baryum, de sodium et de potassium de l'acide sulfonique résultant de l'hydrolyse totale de l'éther sont identiques aux sels correspondants de l'acide sulfosalicylique du commerce.

L'éther est facilement acétylé et fournit aisément le dérivé ⁽²⁾.



qui cristallise de la benzine en aiguilles fondant à 68°.

Analyse (a. s. c.) :

Subst. : 0 g. 2208; CO² : 207; t. : 18°; H : 752; C o/o : 45,7; théorie : 45,8.

⁽¹⁾ *Monatshefte*, t. XVIII, 1897, p. 137.

⁽²⁾ Ce corps qui dérive de l'aspirine ne se produit pas lorsqu'on traite l'aspirine par le sulfate diméthylique. L'interaction de ces deux derniers corps conduit à des résultats complexes; il y a formation de l'éther décrit à propos du salicylate de méthyle, d'acétate de méthyle, et d'une matière colorante rouge soluble en violet dans les alcalis. L'étude de cette matière colorante n'a pas été entreprise.

Dosage de S :

Subst. : 0 g. 3870 ; SO^4Ba : 0,3160 ; S o/o : 11,2 ; théorie o/o : 11,1.

J'ai déjà signalé au cours de ce travail que la réaction la plus caractéristique des éthers sulfométhyliques était leur addition facile avec les bases tertiaires. Cette addition se fait déjà rapidement à froid ; dans quelques cas, il est nécessaire de chauffer au bain-marie. Il est avantageux d'opérer dans un milieu anhydre, car les produits d'addition qui sont des sels de base quaternaire sont souvent très solubles dans l'eau ; on opérera, soit en présence de chloroforme, soit en présence de benzine, soit en présence d'éther. Les corps obtenus sont magnifiquement cristallisés, et se prêtent bien à l'étude. La réaction a été essayée avec succès, en prenant les bases tertiaires les plus variées : diméthylaniline, pyridine, pyramidon, antipyrine, strychnine, brucine, cinchonine. Des auteurs allemands ayant récemment attiré l'attention sur la facilité avec laquelle l'hexaméthylène-tétramine⁽¹⁾ donnait des sels quaternaires, nous avons aussi essayé ce réactif qui est très commode.

Avec l'hexaméthylène-tétramine la réaction a été exécutée à froid en milieu chloroformique. Les cristaux qui se déposent rapidement après le mélange des réactifs ont été recristallisés dans l'alcool butylique qui paraît être le solvant de choix. Toutes ces combinaisons traitées en solution aqueuse par l'acide picrique donnent le picrate (P. F. : 204°) de la base méthylée correspondant à l'hexaméthylène-tétramine. Tous les sels préparés avec l'hexaméthylène-tétramine chauffés, même à l'état de traces, avec un peu d'acide sulfurique à la température du bain-marie, communiquent à l'acide une coloration rouge-cerise qui disparaît par addition d'eau.



(¹) HAHN et WALTER. *Loc. cit.*

Dosage de S :

Subst. : 0 g. 2501 ; SO^4Ba : 0 g. 1771 ; S o/o : 9,67 ; théorie o/o : 9,75.

*Dosage de S :*

Subst. : 0 g. 3502 ; SO^4Ba : 0,2329 ; S o/o : 9,1 ; théorie o/o : 9,3.
 $\text{C}^6\text{H}^3.(\text{OH})_2(\text{CH}^3)_1(\text{SO}^3\text{CH}^3)_3 + \text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4; \quad \text{P. F. : 134}^0 (\text{déc.}).$

Dosage de S :

Subst. : 0 g. 2750 ; SO^4Ba : 0,1860 ; S o/o : 9,2 ; théorie o/o : 9,3.
 $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OCH}^3)_2(\text{CH}^3)_1(\text{SO}^3\text{CH}^3) + \text{C}^6\text{H}^{12}\text{N}^4; \quad \text{P. F. : 190}^0 (\text{déc.}).$

Dosage de S :

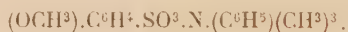
Subst. : 0 g. 2352 ; SO^4Ba : 0 g. 1532 ; S o/o : 8,9 ; théorie o/o : 8,9.

*Dosage de S :*

Subst. : 0 g. 4063 ; SO^4Ba : 0,2480 ; S o/o : 8,36 ; théorie o/o : 8,29.

Dosage de N (Kjehldahl.).

N trouvé : 14,3 o/o ; théorie : 14,5 o/o.

Para-anisol-sulfonate de méthyle + diméthylniline

Il a été préparé en milieu benzénique (en chauffant à 60°). Le sel se dépose peu à peu ; recristallisé dans l'alcool butylique, il forme des lamelles brillantes fondant à 158°.

Dosage de S :

Subst. : 0 g. 9566 ; SO^4Ba : 0,1855 ; S o/o : 9,91 ; théorie o/o : 9,91.

Une solution aqueuse de ce sel, précipitée par le chlorure de platine, donne naissance au chloroplatinate



Dosage de Pt :

Subst. : 0 g. 8214 ; Pt : 0,259 ; Pt o/o : 28,72 o/o ; théorie o/o : 28,65.

Para-anisol-sulfonate de méthyle + antipyrine.

Il se forme aisément en chauffant au bain-marie une solution benzénique d'antipyrine et d'anisolsulfonate de méthyle. Cristaux brillants. P. F. : 96°.

Dosage de S :

Subst. : 0 g. 4973 ; SO^4Ba : 0,2929 ; S o/o : 0,1 ; théorie o/o : 8,2.

Une solution aqueuse de ce sel, précipitée par le chlorure de platine, donne un chloroplatinate $\text{PtCl}_6 (\text{C}^{12}\text{H}^{15}\text{ON}^2)^2$.

Dosage de Pt :

Subst. : 0 g. 6266 ; Pt : 0 g. 1502 ; Pt o/o : 23,97 ; théorie o/o : 23,93.

Para-anisol-sulfonate de méthyle + pyramidon

Préparé en milieu benzénique à froid. Aiguilles fondant à 162°.

Dosage de S :

Subst. : 0 g. 4756 ; SO^4Ba : 0,2564 ; S o/o : 7,39 ; théorie o/o : 7,39.

CHAPITRE V

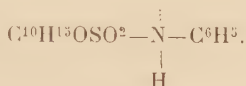
Etude des anilides de l'acide *d*-camphre- α -sulfonique.

J'ai indiqué au début de ce travail qu'un grand nombre de recherches avaient été faites pour savoir comment on doit se représenter l'arrangement des liaisons dans une molécule contenant un atome d'azote trivalent ; alors que l'étude des benzaldoximes et de toute une série d'oximes analogues a amené Hantzsch et Werner à supposer que dans $C^6H^5CH = N(OH)$ l'atome d'N était situé au sommet d'un tétraèdre et que les trois liaisons de l'atome d'N étaient dirigées suivant les trois arêtes partant de ce sommet, l'étude des tartrates d'amines a amené à penser que dans une amine telle que $NR_1R_2R_3$, les trois liaisons de l'atome d'azote étaient coplanaires. Et si, à vrai dire, on avait attribué dans l'étude de quelques substances complexes, des isoméries observées expérimentalement à une configuration non plane des liaisons d'un atome d'azote trivalent, M. Meisenheimer ⁽¹⁾ a montré récemment que toutes ces isoméries pouvaient s'expliquer sans le secours de cette hypothèse, ou bien n'existaient pas et étaient dues à des erreurs expérimentales.

L'hypothèse de M. Dupont, hypothèse que j'ai exposée en détail au début de ce travail, implique au contraire explicitement une répartition dans l'espace de trois valences chimiques et d'une valence complémentaire, et par conséquent l'existence de deux amines stéréoisomères énantiomorphes

(¹) *Ann. der Chemie*, t. CDLXII, 1928, p. 301.

$N.(R_1)(R_2)(R_3)$. Elle implique aussi l'existence de deux amides de l'acide *d*-camphre sulfonique tels que :



Ces deux amides doivent exister sous deux formes stéréoisomères non énantiomorphes.

Ces amides ont été préparées par action du chlorure de camphre sulfonyle sur diverses amines. Je décrirai d'abord la préparation du chlorure de camphre- α -sulfonyle qui nous a servi de point de départ.

Chlorure de camphre α -sulfonyle. — On l'obtient le plus aisément par la méthode classique au perchlorure de phosphore ⁽¹⁾. 1 molécule de camphre sulfonate de sodium pulvérisée est déshydratée soigneusement à 100° dans le vide et placée dans un ballon à long col ; on ajoute quelques cm³ de POCl³, puis peu à peu, par petites fractions et en agitant violemment le ballon laboratoire, 1 mol. 2 de PCl⁵. Le mélange se liquéfie peu à peu, en même temps qu'il y a échauffement de la masse. La réaction terminée, on épuise au chloroforme ou au tétrachlorure de carbone, lave la solution avec de l'eau glacée ; on sèche soigneusement la solution du chlorure et élimine la majeure partie du solvant à basse température. Le chlorure est recristallisable avantageusement dans l'essence de pétrole soigneusement débarrassée de produits non saturés. Un échantillon pur obtenu par cristallisation dans l'hexane se présentait sous forme de très longs prismes fondant à 88°.

Dosage de Cl :

Subst. : 0 g. 3027 ; AgCl : 0,1732 ; Cl o/o : 14,1 ; théorie o/o : 14,1.

⁽¹⁾ Les autres agents de chloruration essayés (POCl³, SOCl²) n'ont pas conduit au résultat, non plus que les essais de préparation par action de SO³.HCl ou SO².Cl² sur le camphre.

Ce chlorure s'hydrolyse très rapidement à l'air (beaucoup plus facilement que le sulfochlorure correspondant à l'acide de Reyhler). Il est très soluble dans les solvants organiques à froid ; mais l'essence de pétrole, l'hexane, le cyclohexane le dissolvent assez peu à froid et assez abondamment à l'ébullition.

Nous avons toujours obtenu des rendements médiocres dans la préparation de ce chlorure (45 à 55 o/o), sans doute par suite de son hydrolyse aisée.

Camphre α -sulfonamide $C^{10}H^{15}OSO^2.NH^2$. — On n'obtient que des quantités infimes de cette amide si on cherche à la préparer par l'action d'une solution d'ammoniaque aqueuse sur le chlorure (à l'inverse de ce qui se passe avec l'acide de Reyhler). Cet insuccès tient sans doute à l'hydrolyse facile du sulfochlorure. On l'obtient au contraire aisément en faisant barboter un courant de gaz ammoniac dans une solution benzénique refroidie de sulfochlorure. Après élimination du solvant, on purifie cette amide par cristallisation dans l'eau bouillante ; elle se présente sous forme de beaux cristaux cubiques ou bien sous forme de lamelles nacrées. P.F. : 143^0-144^0 .

Analyse :

Subst. : 0 g. 001 755 8 ; N : 0 cm³ 959 ; H : 752² ; t. : 20⁰9 ; N o/o : 6,16 ; théorie o/o : 6,06.

Pouvoir rotatoire de la d-camphre α -sulfonamide.

	dans eau (c=0,4 o/o)	dans alcool (c=1 o/o)	dans chlorof. (c=1,5 o/o)	dans benzine (c=1 o/o)	dans potasse alcool. décime (c=20 o)
Raie jaune du Hg. .	+ 82°	+ 59°3	+ 38°5	»	»
Raie verte du Hg. .	+ 94°	+ 69°3	+ 49°5	+ 34°	+ 152°

L'amide est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans les alcalis dilués d'où les acides dilués la reprécipitent. Signalons enfin qu'au cours de nos manipulations sur cette amide nous n'avons jamais observé la formation d'une anhydramide, alors que cette formation est si aisée avec l'amide correspondant à l'acide de Reyhler.

Camphre α -sulfonanilide $C^{10}H^{15}O.SO^2.NHC^6H^5$. — Elle a été préparée en chauffant au bain-marie et en milieu benzénique, des quantités équimoléculaires de sulfochlorure et d'aniline. L'anilide est purifiée par recristallisation dans l'alcool à 80°. Elle forme des feuillets brillants. P.F. : 124°.

Analyse :

Subst. : 0 g. 006 882 ; CO^2 : 0,015 812 ; H^2O : 0,004 196 ; C o/o : 62,68 ; H o/o : 6,83 ; théorie o/o : C : 62,52 ; H : 6,89.

Pouvoir rotatoire de la d-camphre α -sulfonanilide.

	Alcool <i>c</i> = 2 o/o	Chloroforme <i>c</i> = 1,5 o/o	Benzine <i>c</i> = 0,3 o/o	Potasse alcool. décime <i>c</i> = 1,5 o/o
Raie D	— 35°4	— 119°	»	»
Raie jaune du Hg .	— 37°6	— 124°	— 197°	+ 164°
Raie verte du Hg .	— 42°3	— 143°	— 228°	+ 195°

L'anilide, qui est insoluble dans l'eau, est soluble dans la KOH diluée. Elle est reprécipitée des solutions de KOH par simple acidulation ⁽¹⁾. Disons tout de suite que l'ortho-et la paratoluidide décrites plus loin jouissent de la même propriété.

⁽¹⁾ Toutefois des essais ont montré que l'on ne peut doser, par exemple, une solution alcoolique d'anilide par alcalimétrie en présence de phtaléine, car les virages obtenus ne sont pas nets.

Chose curieuse, la solution alcaline d'un de ces anilides précipite aussi bien par addition d'acide (précipitation d'anilide) que par addition d'alcali concentré (précipitation d'un dérivé sodé de l'anilide, par exemple). Ce dérivé sodé, qui contient un atome de sodium pour une molécule d'anilide, peut être recristallisé de l'alcool bouillant (aiguilles soyeuses).

Orthotoluidide de l'acide d-camphre- α -sulfonique



Sa préparation a été exécutée comme pour l'anilide. Feuilletts brillants (alc.). P.F. : 117°.

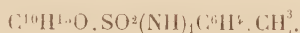
Analyse :

Subst. : 0 g. 007825 ; CO^2 : 0,01818 ; H^2O : 0,00505 ; C 0 0 : 63,36 ; H 0 0 : 7,22 ; théorie 0/0 : C : 63,55 ; H : 7,16.

*Pouvoir rotatoire de l'orthotoluidide
dans quelques solvants.*

	Alcool $c = 200$	Chloroforme $c = 200$	Benzine $c = 100$	Benzine $c = 600$
Raie jaune du sodium.	— 40°2	— 91°7	— 141°5	— 137°
» jaune du mercure.	— 43°6	— 96°6	— 150°	— 144°
» verte du mercure.	— 49°5	— 110°6	— 172°	— 166°

Ce toluidide est au contraire dextrogyre s'il est en solution dans la potasse aqueuse ou alcoolique; mais ici les solutions de toluidide dans la potasse alcoolique se troublent rapidement et laissent déposer un corps gélatineux-probablement un dérivé sodé peu soluble — que nous n'avons pu obtenir à l'état cristallin.

Paratoluidide de l'acide d-camphre- α -sulfonique.

Sa préparation et ses propriétés sont analogues à celles de l'orthotoluidide. Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, cette amide substituée est beaucoup moins soluble et fond plus haut (P. F. : 196°-197°) que le dérivé ortho.

Analyse :

Subst. : 0 g. 007041 ; CO² : 0,01630 ; H²O : 0,00455 ; C o/o : 63,14 ; H o/o : 7,23 ; théorie o/o ; C : 63,55 ; H : 7,16.

*Pouvoir rotatoire de la paratoluidide
de l'acide d-camphre α -sulfonique.*

	Alcool <i>c</i> = 0,4 0 0	Chloroforme <i>c</i> = 1 0/0
Raie jaune du sodium . . .	»	— 123°
» jaune du mercure . . .	— 45°	— 127°5
» verte du mercure . . .	— 52°	— 146°5

Ethylanilide de l'acide d-camphre- α -sulfonique. — La combinaison du sulfochlorure de camphre avec la mono-éthylaniline est un peu plus paresseuse qu'avec les amines primaires. L'amide obtenue a d'autre part tendance à rester huileuse. Mais si on refroidit lentement lors de la cristallisation on l'obtient sous forme de magnifiques prismes fondant à 89°.

Analyse :

Subst. : 0 g. 005811 ; CO² : 0,013810 ; H²O : 0,004000 ; C o/o : 64,85 ; H o/o : 7,70 ; théorie o/o ; C : 64,48 ; H : 7,52.

*Pouvoir rotatoire de l'Éthylanilide
de l'acide d-camphre α -sulfonique.*

	Alcool $c = 10,0$	Chloroforme $c = 10,0$	Benzine $c = 1,500$	Potasse alcoolique décime $c = 10,0$
Raie verte du Hg.	$- \varepsilon$	$- 8^{\circ}$	$- 68^{\circ}$	$+ 54^{\circ}$

L'éthylanilide est insoluble dans l'eau, et les alcalis dilués ; on peut la recristalliser avantageusement de l'éther de pétrole, alors qu'au contraire les autres anilides préparés sont insolubles dans ce solvant.

Discussion des résultats.

Dans tous les cas étudiés, les amides obtenues ont été soumises à la cristallisation fractionnée dans divers solvants (alcool, benzine, éther de pétrole, etc...). Chacune des fractions a été examinée soigneusement au point de vue de la solubilité, du pouvoir rotatoire, de la dispersion rotatoire, du point de fusion. Dans aucun cas il n'a été possible de séparer le produit de la réaction du chlorure sur l'amide en deux fractions ayant des propriétés physiques différentes.

D'autre part les anilides qui sont solubles dans les alcalis dilués sont reprécipités de leur solution alcaline par les acides, avec un point de fusion et des pouvoirs rotatoires inaltérés.

Enfin, nous avons pu maintenir ces anilides pendant une heure au-dessus de leur point de fusion : après refroidissement, leur point de fusion et leur pouvoir rotatoire étaient quasiment inaltérés.

Force nous est donc de conclure à l'unité des anilides formés à partir du chlorure de sulfonyle.

Cependant une curieuse propriété de ces anilides doit retenir notre attention, j'ai résumé dans le tableau ci-dessous quelques pouvoirs rotatoires de dérivés de l'acide camphre α -sulfonique, tableau qui met en évidence une étrange particularité.

(α_{5461})

	H ² O	HOL ⁷	CHCl ³	C ⁶ H ⁶	KOH alc. décime
C ¹⁰ H ¹⁵ OSO ³ Na + 3H ² O . .	+ 79°7	+ 76°	»	»	+ 74°5
C ¹⁰ H ¹⁵ .O.SO ² .NH ² . . .	+ 94	+ 69°3	+ 49°5	+ 34	+ 152
C ¹⁰ H ¹⁵ OSO ² NH.C ⁶ H ⁵ . . .	»	- 42°3	- 143	- 228	+ 195
C ¹⁰ H ¹⁵ OSO ² NHC ⁶ H ⁵ (CH ³) <i>o</i> .	»	- 49°5	- 111	- 172	+
C ¹⁰ H ¹⁵ OSO ² NH.C ⁶ H ⁵ (CH ³) <i>p</i> .	»	- 52°5	- 146	»	+
C ¹⁰ H ¹⁵ OSO ² N(C ² H ⁵)(C ⁶ H ⁵). .	»	- 2	- 8	- 68	+ 54

Tout d'abord, on voit l'énorme variation du pouvoir rotatoire avec le solvant; mais on remarquera de plus que tous les corps qui dans l'hypothèse de M. Dupont devraient exister sous deux formes stéréoisomères sont gauches, alors que l'acide sulfonique, ses sels ⁽¹⁾, son éther méthylique, son chlorure, son amide sont droits, comme le camphre.

On remarquera enfin que des solutions alcalines suffisamment concentrées de ces anilides sont aussi droites. Ceci nous a amené à étudier en détail comment variait le pouvoir rotatoire de l'anilide ordinaire C¹⁰H¹⁵OSO²NHC⁶H⁵, avec l'alcalinité de la potasse alcoolique servant de solvant.

La courbe ci-dessous résume nos mesures (fig. 1).

(1) Il est curieux par exemple de comparer les sels d'amines correspondants avec les amides, leur pouvoir rotatoire (droit) a été donné plus haut.

On voit que le P. R. de l'anilide croît à peu près proportionnellement au titre de la potasse alcoolique employée, jusqu'au moment où la solution polarisée contient 1 mol. de KOH pour 1 mol. d'anilide. A partir de cette teneur en potasse, le P. R. reste constant. Nous devons conclure de là que la variation du P. R. traduit l'apparition vraisemblable

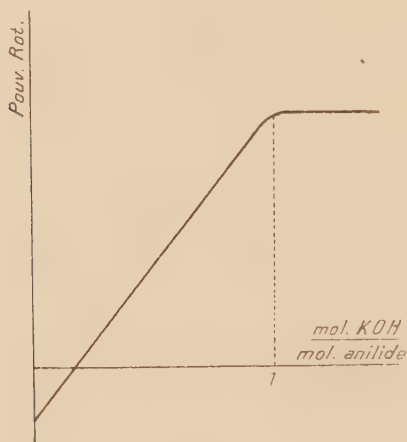
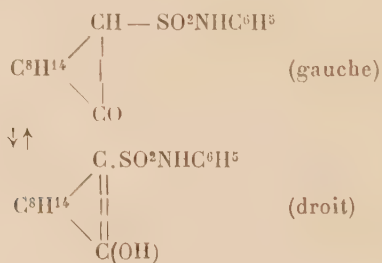


Fig. 1.

ble dans la solution d'un isomère résultant, non d'une catalyse, mais d'une réaction chimique.

Il est alors assez naturel de supposer que l'anomalie des variations du P. R. est dû à l'existence de deux formes : une cétonique et une énolique.



L'étude de la variation du P. R. de l'éthylanilide dans la potasse alcoolique avec la teneur en alcali du solvant nous a conduit à tracer une courbe (fig. 2) tout à fait analogue à celle tracée pour l'anilide. Ici encore le P. R. devient constant lorsque la solution contient un peu plus d'une molécule de KOH pour une molécule d'anilide. Remarquons d'ailleurs qu'il faut supposer que le dérivé sodé de la forme énolique de l'éthylanilide est aisément hydrolysable, car une solution

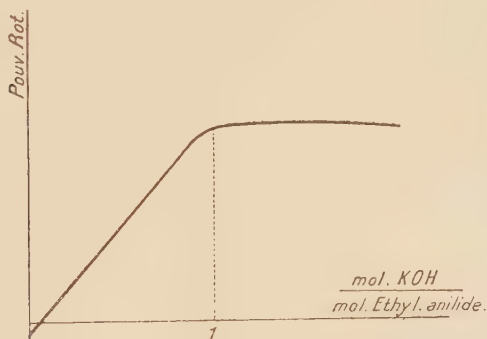


Fig. 2.

alcaline de cette anilide (solution dans la KOH alcoolique et par conséquent droite), précipite intégralement par l'eau en donnant l'anilide gauche.

Il est à remarquer que les pouvoirs rotatoires des anilides varient sous l'action des alcalis sans qu'il soit possible de constater une mutarotation. Les phénomènes observés ne sont pas comparables à ceux observés avec l' α et l' α' -bromocamphre ⁽¹⁾.

Autrement dit, on ne peut pas imaginer que les deux isomères hypothétiques sont dus au fait qu'il y a deux acides camphre-sulfoniques α -sulfonés.

Pour nous en convaincre, nous avons préparé quelques

(1) T. LOWRY, *J. Chem. Soc.*, t. LXXIII, 1898, p. 569.

anilides correspondant à l'acide de Reyhler, cet acide étant sulfoné en 10 ne peut donner lieu à deux isomères. Or nous avons pu aisément constater que les anilides de cet acide ont en solution dans la potasse alcoolique un pouvoir rotatoire très différent de celui qu'ils ont dans l'alcool; mais dans les deux cas le pouvoir rotatoire reste droit dans les solvants neutres. L'orthotoluidide de l'acide de Reyhler par exemple (P. F. : 112°) a dans l'alcool un pouvoir rotatoire de + 60°. Au contraire dans la KOH alcoolique, ce pouvoir rotatoire tombe à + 8°8 (raie verte du mercure).

Il est curieux néanmoins de constater que tous les anilides de l'acide de Reyhler que nous avons préparés (ainsi que d'autres qui ont été préparés avant nous ⁽¹⁾) sont droits dans les solvants neutres. Nous indiquons ci-dessous quelques caractéristiques de ces corps.

	P. F.	α_D^{20} (dans CHCl_3)	
Anilide (Reyhler) . . .	121°	- 88°0	(C = 1 0 0)
(o-toluidide) (Reyhler) .	112°	+ 60°2	(C = 1 0/0)
p-toluidide (Reyhler). .	141°	+ 89°0	(C = 1 0/0)
Ethylanilide (Reyhler) .	88°	+ 26°5	(C = 2 0/0)
Anhydramide ⁽²⁾ (Reyhler).	220°	- 38°0	(C = 2 0/0)

En résumé, l'étude que nous avons faite des anilides camphre-sulfoniques, ne permet pas de confirmer l'hypothèse de M. Dupont. Quant aux anomalies du pouvoir rotatoire de ces corps, elles peuvent s'expliquer en dehors de toute considération de stéréochimie de l'atome d'azote.

On pourrait tenter de reprendre ces fractionnements sur d'autres anilides actifs (lactanilide, tartranilide). Bien que le problème théorique soit ici fort compliqué, dans l'hypothèse

⁽¹⁾ HILDITCH. *J. of the Chem. Soc.*, t. XGV, 1909, p. 339-340.

⁽²⁾ Ce corps *gauche* a naturellement appelé notre attention. Il possède une molécule d'eau de moins que l'amide. Nous avons fait de ce corps une nouvelle microcombustion qui ne laisse aucun doute (Trouvé : H : 7,13 0/0; C : 56,75 0/0; Calculé 0/0 : H : 7,04; C = 56,34).

de M. Dupont, la théorie permet de prévoir plusieurs tartranilides. Nous avons fait quelques essais de fractionnement de tartranilide dans l'alcool, l'acide acétique, la pyridine. Après de nombreuses recristallisations, nous ne sommes pas arrivés à faire varier le P. F. et le P. R. de la tartranilide. Aussi avons-nous abandonné cette voie.

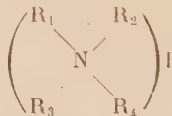
CHAPITRE VI

Etude des combinaisons de quelques éthers sulfoniques avec un alcaloïde.

Il semble bien qu'on doive considérer actuellement un sel quaternaire, l'iodure de tétraméthylammonium par exemple, comme étant représenté par la formule,



l'atome d'azote étant lié aux quatre groupes méthyle par quatre covalences, et le groupement $\text{N} . (\text{CH}^3)^4$ étant lié à l'atome d'iode par une électrovalence. Les recherches d'analyse cristalline par les rayons X semblent même montrer ⁽¹⁾ que les quatre atomes de carbone des quatre groupes méthyle sont placés au sommet d'un tétraèdre. Il en résulte que si les quatre groupes méthyles sont remplacés par quatre groupements différents $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$, on conçoit l'existence de deux corps énantiomorphes répondant à la formule :



En fait, on a pu préparer quelques corps actifs sur la lumière polarisée, ayant un atome d'azote asymétrique. Ces corps ont un pouvoir rotatoire en général peu stable : ils

⁽¹⁾ VEGARD, *Phil. Mag.*, t. XXXIII, p. 395.

s'autoracémisent facilement; en particulier ils s'autoracémisent rapidement lorsqu'on les dissout dans un solvant hydroxylé. Mais si on admet que les valences de l'atome d'azote d'une base tertiaire sont dans un plan, une autre conséquence des considérations précédentes est que, si on additionne une base tertiaire active (active par suite de la présence d'une dissymétrie de sa molécule, ayant par exemple un atome de carbone asymétrique), avec un corps inactif, mais de telle façon que l'atome d'azote devienne pentavalent et asymétrique, le produit de la réaction peut être conçu comme pouvant exister sous deux formes stéréoisomères non énantiomorphes, ayant par conséquent des propriétés physiques différentes. Or, un grand nombre de bases tertiaires actives sur la lumière polarisée nous sont fournies par le règne végétal : un grand nombre d'alcaloïdes sont actifs; s'ils n'ont pas de groupe méthyle directement lié à l'atome d'azote tertiaire, ils devraient donner deux iodométhylates par exemple.

C'est Scholtz et Bode ⁽¹⁾ qui ont examiné les premiers la question de ce point de vue. Après avoir établi que la N-éthylconiine, la N-isoamylconiine, la N-benzylconiine, préparées à partir de la coniine naturelle, donnaient avec différents halogénures d'alcoyle deux produits d'addition distincts, lorsque l'asymétrie de l'azote était réalisée, ils se sont alors adressés aux alcaloïdes eux-mêmes. Comme depuis longtemps, d'excellents chimistes ont préparé un grand nombre d'iodométhylates d'alcaloïdes, Scholtz et Bode ont pensé que si l'existence de deux iodométhylates était régulière, elle eût été signalée depuis longtemps; attribuant à la petitesse du poids du groupe méthyle l'instabilité d'un isomère, ils ont fixé sur divers alcaloïdes naturels d'autres halogénures : bromure de benzyle, iodure de benzyle, iodacétate d'éthyle, bromure d'orthoxylène; ils ne sont cependant pas

(1) *Arch. d. Pharm.*, t. CCXLII, 1904, p. 568.

arrivés à vérifier l'hypothèse initiale : dans tous les cas le produit d'addition s'est montré unitaire, et n'a pu être scindé en deux fractions ayant par exemple, un pouvoir rotatoire différent.

Or, nous avons vu que les dérivés sulfométhylés décrits dans ce travail se combinaient aisément aux bases tertiaires pour donner des sels quaternaires souvent très bien cristallisés et se prêtant bien à l'étude ; nous avons essayé de trouver un cas favorable, où un alcaloïde se combinerait aisément à un dérivé sulfométhylé pour donner un sel quaternaire bien cristallisé, afin de rechercher si ce sel ne serait pas en réalité un mélange.

Nos premiers essais ont porté sur la combinaison de la brucine, et de l'orthocrésolsulfonate de méthyle ; l'addition était effectuée à froid en milieu alcoolique ; on examinait les diverses fractions qui se précipitaient au point de vue de leur aspect, de leur solubilité, de leur pouvoir rotatoire. J'ai constaté qu'il était impossible d'obtenir deux fractions ayant des propriétés physiques dissemblables. Attribuant cet échec à la présence de l'alcool, j'ai essayé de combiner à froid l'anisolsulfonate de méthyle et la brucine en milieu benzénique à froid. Malheureusement dans ce cas l'anisolsulfonate de méthylbrucine se précipite sous forme d'une gelée, et il est pratiquement impossible de séparer le sel quaternaire de la benzine par simple essorage ; le sel quaternaire ne peut être séparé de la benzine que par recristallisation dans l'alcool, ce qui nous a fait abandonner cet essai ⁽¹⁾.

Mes expériences ont alors porté sur la combinaison de la quinine avec l'anisolsulfonate de méthyle en milieu benzénique, à froid ; c'est le cas que j'ai étudié le plus longue-

(1) On pourrait croire que le nombre des alcaloïdes utilisable est très grand. En fait, il faut que l'alcaloïde soit soluble dans un liquide dissolvant l'éther sulfonique, et ne dissolvant pas le sel quaternaire ; il faut que l'addition se fasse à froid, que le sel soit anhydre, etc. En fait peu de cas se prêtent à une étude commode.

ment ; l'addition se fait sans aucun doute sur l'atome d'azote du noyau quinuclidique, et doit donner naissance à deux isomères.

Le dérivé d'addition cristallise assez rapidement après la mise en présence des solutions benzéniques des réactifs ; il forme de longues aiguilles brillantes insolubles dans l'éther, la benzine et le sulfure de carbone. Ces aiguilles paraissent unitaires et sont très solubles dans le chloroforme et l'alcool ; elles sont moyennement solubles dans l'eau, l'acétone et la pyridine ; on recristallise aisément ce produit d'addition dans l'eau.

Le premier indice d'une isomérisie possible m'a été fourni lorsque j'ai remarqué que le dérivé recristallisé dans l'eau ou dans l'alcool, devenait très peu soluble dans le chloroforme : la solubilité dans le chloroforme est environ 50 fois moindre qu'avant la recristallisation. On aurait pu penser que le corps final était hydraté, ou avait été décomposé par l'eau ; or l'analyse montre que la teneur en soufre et en azote du corps initial et du corps recristallisé est la même ; enfin ni le corps initial, ni le corps final ne renferment de solvants de cristallisation.

Je désignerai par α , la forme initiale, et par β , la forme finale. L'expérience m'a montré qu'on obtient la forme α , si on fait la préparation au sein de la benzine, du sulfure de carbone ou de l'éther sec ; au contraire on obtient la forme β , si on opère en présence de chloroforme ou d'alcool ; enfin si on opère dans l'éther aqueux, le produit d'addition se dépose sous la forme α ; mais α fait place peu à peu à des gouttelettes huileuses qui se transforment en β . Ces observations suggèrent que α doit se transformer en β sous l'influence des solvants de α : c'est ce qu'il est facile de vérifier : une solution de α préparée en dissolvant rapidement α dans l'alcool absolu laisse déposer rapidement (quelques minutes suffisent) des cristaux β . La même expérience réussit en remplaçant l'alcool éthylique par l'alcool méthylique, l'alcool buty-

lique, l'acétone, la pyridine, le chloroforme. La précipitation est plus ou moins rapide suivant le solvant; elle est plus lente, avec le chloroforme (elle demande 24 heures environ); mais elle est aussi plus complète avec ce solvant, par suite de la très faible solubilité de β dans le chloroforme.

On peut d'ailleurs aisément suivre cette transformation à l'œil sous le microscope : quelques cristaux de α sont placés sur le porte-objet ; on recouvre d'une goutte d'eau : les cristaux α font place à une gouttelette huileuse qui se transforme en quelques minutes en cristaux magnifiques de β faciles à reconnaître à leur aspect.

En résumé, nous devons conclure que α et β sont deux isomères ; α est un isomère instable ; β est l'isomère stable qui est naturellement le moins soluble.

J'ai essayé de déterminer les points de fusion de α et de β dans l'espoir d'observer une différence entre les deux isomères ; malheureusement ces corps ne fondent pas ; au bloc Maquenne ils se décomposent vers 230° tous deux.

Dans l'hypothèse de l'asymétrie de l'azote, α et β devraient avoir des pouvoirs rotatoires différents ; ici se présente une difficulté puisqu'en solution α se transforme en β . La seule façon que nous ayons de rechercher si α et β ont des pouvoirs rotatoires différents, consistera alors à examiner si les solutions de α présentent le phénomène de la mutarotation.

Les solutions chloroformiques étudiées dans ce but n'ont pas conduit à un résultat très net : en effet, l'obligation où on se trouve d'employer des solutions un peu concentrées pour avoir une lecture polarimétrique assez importante entraîne une conséquence gênante : le dérivé β cristallise sur les parois du tube polarimétrique, et il en résulte que le pouvoir rotatoire de la solution paraît baisser en valeur absolue, alors qu'il n'y a pas mutarotation à proprement parler.

Les solutions alcooliques au contraire ne paraissent présenter aucune mutarotation certaine ; soupçonnant que ce

phénomène était dû à la rapidité de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ en présence d'alcool, j'ai alors utilisé comme solvant un mélange d'alcool et de chloroforme, dans lequel β est notablement soluble.

L'expérience montre alors que les solutions de α dans ce solvant mixte, présentent avec le temps une mutarotation très nette.

Voici, par exemple, les rotations ρ lues au polarimètre, en examinant, t minutes après la dissolution, une solution de 1 g. 7027 de α dans un mélange de 25 cm³ de chloroforme et de 2 cm³ d'alcool absolu (longueur du tube polarimétrique : 20 cm., on utilise la raie verte du mercure comme source).

t^m	ρ°	t^m	ρ°
2,5	— 9,68	33,5	— 10,07
5	— 9,74	42,5	— 10,14
7,5	— 9,76	50	— 10,19
11,5	— 9,84	270	— 10,39
18	— 9,90	∞	— 10,39
24,5	— 10		

Cette expérience, répétée de nombreuses fois avec des solutions à teneur plus ou moins élevée en alcool, conduit toujours au même résultat ; mais la mutarotation est d'autant plus rapide que le mélange alcool-chloroforme est plus riche en alcool.

Les résultats obtenus sont les mêmes si on remplace dans l'étude de la combinaison quaternaire l'anisolsulfonate de méthyle par le benzène ou l' α -naphtalène-sulfonate de méthyle. On constate dans tous les cas l'apparition d'une forme soluble qui se transforme en une forme moins soluble sous l'action des solvants de la forme soluble. Les expériences

de mutarotation donnent aussi des résultats analogues.

J'ai de même pu constater que l'iodométhylate de quinine qui est décrit comme insoluble dans le chloroforme, est au contraire très soluble dans ce solvant, lorsqu'on le prépare au sein du benzène anhydre. Mais les solutions chloroformiques laissent très rapidement déposer une forme insoluble.

Mais, par contre, aucune des expériences tentées en remplaçant la quinine par la brucine, la cinchonine n'a conduit, malgré de nombreux essais variés à observer deux formes de la combinaison : alcaloïde + éther sulfonique.

Faut-il conclure de nos essais que α et β représentent les deux isomères prévus par une théorie qui suppose que l'azote tertiaire de la quinine n'a pas une valence secondaire d'orientation fixe ? Nous ne le croyons pas.

En effet, une telle théorie laisse supposer que les deux isomères prévus doivent se former d'emblée, et que si même un des isomères se transformait facilement dans l'autre par suite d'une plus grande stabilité, du moins devrait-on voir déjà dans le composé α des traces de β , ce que nous n'avons pu constater.

D'autre part, il est invraisemblable que la quinine soit seule à donner deux isomères avec l'anisolsulfonate de méthyle, alors que la cinchonine n'en donnerait qu'un.

Ajoutons d'ailleurs que j'indiquerai plus loin que je n'ai pu obtenir 2 isomères du camphre sulfonate de méthylquinine.

A notre avis, une explication plus vraisemblable des phénomènes observés est la suivante. On sait que la quinine donne aisément avec des corps variés (phénols, benzène) des combinaisons moléculaires. Il est vraisemblable que le corps α est une combinaison moléculaire analogue de quinine et d'anisolsulfonate de méthyle, cette combinaison se transformant sous l'action d'humidité par exemple en sel quaternaire vrai.

Cette hypothèse nous a alors amené à essayer de scinder β en deux fractions de pouvoir rotatoire différent; de nombreux fractionnements dans divers solvants (eau, alcool, méthylique, alcool éthylique, pyridine) n'ont donné aucun résultat.

Para-anisol-sulfonate de méthyle + quinine.



Il a été préparé en milieu benzénique à froid; dans ces conditions la précipitation du composé d'addition est pratiquement complète au bout de 48 heures. La réaction est beaucoup plus rapide vers 70° , mais outre qu'on a intérêt à éviter l'action de la chaleur pour prévenir une altération d'ordre stéréochimique, le benzène se colore toujours en rose si on chauffe la solution benzénique d'éther sulfonique et de quinine.

Comme la benzine dissout peu de quinine à froid, on est amené à en utiliser un assez grand volume pour la préparation; aussi cette benzine doit être particulièrement pure et anhydre (¹); la solution benzénique de la quinine sera abandonnée pendant 48 heures avant emploi; si cette solution a alors déposé des cristaux quinine + benzine, ceux-ci seront éliminés par essorage. On peut aussi pour préparer la forme α , remplacer la benzine par le sulfure de carbone ou l'éther sec.

(¹) Lorsqu'on agite de la quinine sèche avec de la benzine, et qu'on filtre rapidement l'excès de quinine, la solution de quinine ne tarde pas à déposer de magnifiques aiguilles d'une combinaison quinine + benzine peu soluble. Nous avons étudié cette combinaison par la méthode décrite antérieurement, afin de déterminer sa teneur en benzine; nous avons pu constater que, contrairement à ce qui a été écrit à ce sujet, les cristaux correspondent à la formule 1 mol. quin. + 4/3 mol. benzène. Exposés à l'air, ils se transforment rapidement dans la combinaison 1 mol. quin. + 1 mol. benzine qui ne perd que très lentement sa molécule de benzine. Si la benzine est hydratée, il se fait surtout l'hydrate : 1 molécule quinine + $3\text{H}^2\text{O}$.

La forme β se prépare très facilement en recristallisant α dans l'eau ou l'alcool aqueux.

La forme α est très soluble dans le chloroforme ; une détermination rigoureuse de la solubilité est difficile d'après ce que nous avons dit plus haut ; mais la détermination du pouvoir rotatoire d'une solution saturée fraîche montre que cette solubilité n'est pas inférieure à 15 o/o, alors que la solubilité de la forme β est de 0,3 o/o à 18° ; l'eau en dissout 1 o/o à 18°, et l'acétone 0,2 o/o. Cette forme β cristallise magnifiquement dans l'eau, on peut aisément en préparer des échantillons pesant plusieurs grammes.

Les formes α et β chauffées à 170° dans le vide (1 mm.) n'ont pas perdu de poids ; elles ne contiennent donc pas de solvant de cristallisation.

Dosage de S (α).

Subst. : 0 g. 4810 ; SO^4Ba : 0 g. 1860 ; S o/o : 6,10 ; théorie o/o : 6,08.

Dosage de S (β).

Subst. : 0 g. 2804 ; SO^4Ba : 0 g. 1243 ; S o/o : 6,08 ; théorie o/o : 6,08.

Dosage d'azote :

Subst. : 27 mg. 403 ; $V = 1 \text{ cm}^3$ 223 ; $t. : 14^{\circ}5$; $H = 751$; $N \text{ o/o} = 5,17$; théorie o/o : 5,32.

Par double décomposition des solutions aqueuses de la forme β ou α , avec les solutions des sels de potassium correspondant, on passe aisément à l'iodo-méthylate de quinine, au sulfate, chlorure, oxalate, bromure, nitrate, chromate de méthylquinine.

Le chloro-platinate de méthylquinine obtenu à partir du para-anisol-sulfonate est identique à celui connu depuis longtemps, et préparé à partir de l'iodométhylate de quinine (¹).

(¹) Cf. CLAUS et MALLEMANN. *Ber. D. Ch. G.*, t. XIV, 1881, p. 79.

Dosage d'H²O dans le chloroplatinate :

Subst. : 1 g. 2317 ; H²O : 0,0312 ; H²O : 2,53 o/o

Subst. : 1 g. 7165 ; H²O : 0,0425 ; H²O : 2,47 o/o ; théorie o/o : 2,35.

*Dosage de Pt dans le chloroplatinate :**a) Sel hydraté :*

Subst. : 0 g. 6720 ; Pt : 0 g. 1713 ; Pt o/o : 25,49 ; théorie o/o : 25,43.

b) Sel anhydre :

Subst. : 0 g. 4074 ; Pt : 0 g. 1059 ; Pt o/o : 25,98 ; théorie o/o : 25,98.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs du pouvoir rotatoire de l'anisol-sulfonate de méthylquinine à 18°.

	Solvant	Concentration o/o	Raie verte du Hg	Raie jaune du Hg
α	CHCl ³	3,8	— 51°	— 46°
β	CHCl ³	0,2	— 60°	
β	CH ³ OH		— 165°	— 141°
β	H ² O		— 181°	— 156°

CHAPITRE VII

Etude des camphre-sulfonates de méthylquinine et de méthylbrucine.

Nous avons montré antérieurement que la théorie de la structure plane de l'atome d'azote prévoyait deux isomères résultant de la fixation d'un arylsulfonate (inactif) sur un alcaloïde (actif); elle prévoit aussi deux isomères lors de la fixation d'un arylsulfonate (actif) sur un alcaloïde inactif. On pourrait penser qu'elle prévoit quatre isomères lors de la fixation d'un sulfonate actif sur un alcaloïde actif. Il n'en est rien. Si par exemple on fixe le *d*-camphre-sulfonate de méthyle sur la quinine, on doit simplement obtenir les *d*-camphre-sulfonates de deux bases du type.



Pensant que dans ce cas, on arriverait plus facilement à des isomères stables, j'ai préparé les deux *d*-camphre α -sulfonate *b* de N-méthylquinine et de N-méthylbrucine.

Or, non seulement les produits obtenus n'ont pu être scindés en deux fractions ayant des propriétés optiques différentes, mais nous n'avons observé, en nous plaçant dans les conditions où nous nous étions placé avec l'anisolsulfonate de méthylquinine, aucune apparence de forme instable; nous n'avons pu non plus observer aucun phénomène de mutarotation sur les solutions chloroformiques, alcooliques, ou alcool-chloroformiques des sels obtenus.

d-camphre α -sulfonate de N-méthylquinine

On l'a préparé au sein de la benzine; il se présente en aiguilles brillantes qui recristallisées dans l'eau se déposent avec une molécule d'eau de cristallisation.

Dosage H^2O :

Subst. : 0 g. 8017; H^2O : 0,0239; H^2O o/o : 2,98; théorie o/o : 3,06.

Dosage de S :

Subst. : 0 g. 5098 (hydraté); SO^4Ba : 0,1966; S o/o : 5,30; théorie o/o : 5,44.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs du pouvoir rotatoire du *d-camphre- α -sulfonate de N-méthylquinine* (à 18°).

Solvant	Concentration	Raie verte du Hg	Raie jaune du Hg
—	—	—	—
CHCl^3 . . .	1,6 o/o	— 46°3	39°3
H^2O . . .	0,4 o/o	— 125°5	107°6
$\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$. . .	0,6 o/o	— 102°	»

d-camphre α -sulfonate de N-méthylbrucine.

Il a été préparé en milieu benzénique en chauffant vers 60°. Le précipité volumineux recristallisé dans l'alcool se transforme en belles aiguilles cristallisant anhydres. Elles sont solubles dans le chloroforme, et peu solubles dans l'eau.

Dosage de S :

Subst. : 0 g. 4301; SO^4Ba : 0 g. 1561; S o/o : 4,96; théorie : 5 o/o.

Dans l'eau (C = 0,4 o/o), ce sel a un pouvoir rotatoire de + 32° pour la raie verte du mercure.

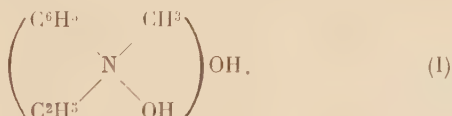
Les deux corps que nous venons de décrire sont particulièrement faciles à préparer, et à recristalliser ; ils cristallisent parfaitement de divers solvants. Or, malgré des essais nombreux faits sur des quantités importantes de produits, nous n'avons jamais pu trouver une seule raison de penser que ces substances n'étaient pas unitaires ; c'est un cas très net où il semble bien qu'il faille penser que l'hypothèse de M. Dupont rend bien compte des phénomènes observés à l'encontre des anciennes théories.

CHAPITRE VIII

Etude de l'oxyquinine.

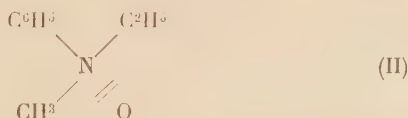
Parmi les composés renfermant dans leur molécule un atome d'azote dit pentavalent, et susceptibles dans les théories de la configuration spatiale de l'atome d'azote, d'exister sous plusieurs formes stéréoisomères, il faut signaler les oxydes d'amines tertiaires. On sait qu'en 1908, M. Meisenheimer ⁽¹⁾ a réussi à obtenir des sels actifs d'amino-oxydes. Par exemple il a réussi à obtenir deux stéréoisomères énantiomorphes du chlorhydrate de méthyl-éthyl-phénylaminooxyde par action de l'eau oxygénée sur la méthyléthylaniline, et neutralisation par HCl de l'oxyde obtenu.

M. Meisenheimer pense que les deux bases stéréoisomères peuvent se représenter par le schéma.



dans lequel on attribue aux deux oxhydriles deux rôles différents.

Dans l'hypothèse de M. Dupont on attribuerait aux oxydes une constitution figurée par le schéma suivant :



⁽¹⁾ *D. Ch. Ges.*, 1908, t. XL, p. 3966.

(l'oxygène se trouvant vraisemblablement dans cette combinaison sous une forme active ⁽¹⁾ selon M. Dupont.

Comme non seulement les amines tertiaires simples sont susceptibles de donner des amino-oxydes, mais aussi un grand nombre d'alcaloïdes actifs sur la lumière polarisée, on voit que les théories spatiales de l'atome d'azote peuvent prévoir l'existence d'oxycalcoïdes isomères.

La théorie qui admet que l'atome d'azote trivalent est plan, alors que l'atome d'azote pentavalent a une configuration non plane, prévoit par exemple deux oxyquinines stéréoisomères non énantiomorphes.

La théorie de M. Dupont n'admettrait au contraire qu'une oxyquinine (alors qu'elle admettrait l'existence de deux quinines).

Nous avons étudié soigneusement l'action du perhydrol sur la quinine afin de rechercher s'il se forme dans cette réaction une ou deux oxyquinines.

On sait que l'étude des oxydes d'alcaloïdes a été faite de manière très approfondie par MM. Polonovski. De cette étude, ces savants concluent que l'action du perhydrol sur les alcaloïdes donne lieu à la formation d'un amino-oxyde simple, et non à la formation d'un peroxyde comme on l'avait cru autrefois ; mais cet amino-oxyde retient parfois avec ténacité des traces d'eau oxygénée, à un état mal défini, qui confèrent à l'amino-oxyde des propriétés peroxydantes. Ces propriétés peroxydantes disparaissent, après action de la catalase, ou après de nombreuses recristallisations.

Cette étude nous semblait devoir écarter la possibilité

(1) *Loc. cit.* Cette forme active de l'O serait représentée par le schéma $\llcorner \square \searrow$, alors que l'atome d'O normal serait $\llcorner \square \rangle$:

H
 $\searrow$ O || O
 H

l'eau oxygénée que cet auteur écrit fournirait directement l'oxygène actif à l'amine tertiaire.

d'existence d'un peroxyde de quinine, comme d'autre part la quinine fournit très aisément un amino-oxyde bien cristallisé, nous avons choisi cet alcaloïde pour notre étude.

L'action du perhydrol sur les alcaloïdes du quinquina et en particulier sur la quinine-base a été étudiée par Speyer et Becker ⁽¹⁾. Ces auteurs décrivent l'oxyquinine comme un corps bien cristallisé : P. F. : 195°-196° ; $[\alpha]_D = -30^\circ$ (dans le chloroforme). Ils la préparent en faisant agir au bain-marie 20 cm³ d'eau oxygénée à 30 o/o sur 10 g. de quinine ; le vernis qui se sépare est dissous dans le chloroforme ; la solution chloroformique est séchée, et le chloroforme évaporé ; l'huile restante se concrétise. Finalement l'oxyquinine est recristallisée dans l'acétone.

En suivant les indications des auteurs allemands, on obtient en effet d'emblée un produit très soluble dans le chloroforme, et doué de très faibles propriétés peroxydantes qui disparaissent par recristallisation dans l'acétone. Ce produit semble bien identique à celui décrit par les auteurs, sauf en ce qui concerne le pouvoir rotatoire. Nous reviendrons plus loin sur cette particularité.

Mais en répétant cette préparation nous avons été frappé par le fait que le vernis initial résultant de l'action du perhydrol sur la quinine est fort peu soluble dans le chloroforme, alors que l'oxyquinine est pratiquement infiniment soluble dans ce solvant. Nous avons alors modifié la préparation de la façon suivante : nous introduisons dans un ballon 10 g. de quinine pulvérisée et 30 g. de perhydrol ; nous portons au bain-marie ; le mélange est alors agité mécaniquement ; lorsque le dégagement d'oxygène est terminé, toute la quinine est disparue. Le produit de la réaction est alors additionné de 450 cm³ de CHCl₃ ; la solution chloroformique est agitée avec un peu de SO⁴Na², puis filtrée, et évaporée jusqu'à 100 cm³ environ.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIX, 1926, p. 1147.

Ber. D. Ch. G., t. LV, 1922, p. 1321.

Par refroidissement, ou sur amorce, la solution laisse alors déposer des cristaux nettement différents de l'oxyquinine.

Malheureusement, l'étude de ces cristaux nous a montré que leurs propriétés et leurs formules ne correspondent pas à l'oxyquinine.

Ces cristaux qui sont aisément solubles dans le chloroforme chaud, peuvent être facilement purifiés. Ils fondent alors à 153°. Ils ont de très nettes propriétés peroxydantes ; leur solution chloroformique dégage de l'oxygène au contact de la mousse de platine, du bioxyde de manganèse ; au contact du sang leur solution alcoolique dégage aussi rapidement de l'oxygène ; de même les solutions alcooliques donnent un abondant précipité d'I par addition d'iodure de potassium ; elles bleuissent le ferrocyanure ferreux.

Le pouvoir rotatoire de ce corps est très différent de celui de l'oxyquinine.

En effet, dans une solution chloroformique à 10/100, ce pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = -60^\circ$.

Chose curieuse, si on recristallise ces cristaux (P. F. : 153°) dans l'acétone, leur point de fusion s'élève rapidement, et après quelques cristallisations, on retombe sur l'oxyquinine de Speyer fondant à 195°.

Tous ces faits nous ont amené à conclure que le corps fondant à 153° était non pas une oxyquinine, mais une peroxyquinine. L'hypothèse que cette peroxyquinine ne serait que de l'oxyquinine souillée d'eau oxygénée (comme dans le cas de l'oxystrychnine soigneusement étudié par M. Polonovski) ne semble pas à retenir dans le cas présent, puisque le pouvoir rotatoire de cette combinaison est très supérieur en valeur absolue à celui de l'oxyquinine. Il est d'ailleurs aussi très supérieur à celui de l'oxyquinine de Speyer et Becker, ce qui ne permet pas de le considérer comme étant ce dernier produit souillé d'eau oxygénée.

Ce nouveau corps cristallise avec une molécule de chloro-

forme (d'ailleurs fort tenace, et qui ne part que par chauffage dans le vide à 70°); mais il ne peut être envisagé que la molécule de chloroforme lié soit la cause de cet accroissement de pouvoir rotatoire.

L'analyse de cette substance correspond assez bien à la formule $C^{20}H^{24}N^2O^2.O^2.CHCl^3$.

Dosage de $CHCl^3$:

1 g. 148 perdent 0 g. 2867 de $CHCl^3$; $CHCl^3$ o/o = 24,9; théorie : 25,1 o/o.

Analyse :

Subst. sèche : 0 g. 1696; CO^2 : 0,4178; H^2O : 0,1060; C o/o = 67,1; H = 6,95.

Subst. : 12 mg. 374; N = 0 cm³ 845; t. 18°3; H = 753; N o/o : 7,81; théorie 0/o; C : 67,4; H : 6,8; 7,86.

J'ajouterai que, dissoute dans l'acide nitrique, la peroxyquinine laisse déposer avec le temps de gros cristaux identiques au nitrate d'oxyquinine de Speyer et Becker. De même le chlorure de platine donne un chloroplatinate identique à celui de l'oxyquinine. Signalons toutefois que le picrate de peroxyquinine qu'on obtient facilement en précipitant une solution alcoolique de cet alcaloïde par une solution alcoolique d'acide picrique est amorphe à l'inverse du picrate d'oxyquinine, qui préparé dans les mêmes conditions est très bien cristallisé.

Le nitrate d'oxyquinine, assez peu soluble à froid, dans l'eau acide est décomposé par les alcalis avec régénération de l'oxyquinine. Nous avons alors essayé de fractionner le nitrate, et, par la même voie, l'oxyquinine. Nous avons essayé aussi de fractionner l'oxyquinine par cristallisation dans l'acétone sèche — qui est le solvant de choix pour cet alcaloïde. Dans tous les cas nous sommes retombé sur le même produit ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -19^{\circ}5$ (dans le chloroforme).

Ainsi donc, malgré les apparences, nous n'avons obtenu qu'une oxyquinine.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1496; $\text{CO}_2 = 0,3055$; $\text{H}_2\text{O} = 0,9950$; C o/o = 70,3; H o/o = 7,4; théorie o/o C = 70,6; H = 7,1.

Subst. : 10 mg. 480; N = 0 cm³ 748; N = 8,31 o/o; théorie 8,23 o/o.

Il est curieux que ce corps ait un pouvoir rotatoire différent de celui indiqué par les auteurs allemands; nous nous sommes demandé si le produit de ces auteurs serait une autre oxyquinine. Mais, quelles que soient les conditions dans lesquelles nous nous sommes placé (nous avons pris du perhydrol de différentes marques, nous avons fait agir l'eau oxygénée à des concentrations très variables, etc...), nous avons toujours obtenu la même oxyquinine.

Nous avons repris le même travail sur la cinchonine et la quinidine. Ici encore, nous n'avons obtenu qu'un oxy-alcaloïde ayant exactement le pouvoir rotatoire indiqué par Speyer et Becker. Nous n'avons dans ces derniers cas, pu isoler de peroxyde : les solutions chloroformiques ne laissent déposer aucun cristal; nous avons dû alors repasser en milieu aqueux ou alcoolique et avons obtenu les produits décrits par les auteurs allemands.

IX. — CONCLUSIONS

Nous avons montré au cours de ce travail :

1° Que le chlorosulfonate de méthyle est un excellent agent de sulfométhylation des carbures aromatiques. Il permet d'obtenir facilement et rapidement des éthers du type $\text{Ar}.\text{SO}^3.\text{CH}_3$.

2° Que le chlorosulfonate de méthyle réagit aisément sur le camphre pour donner l'éther méthylique d'un nouvel acide sulfonique du camphre; nous avons étudié à cette occasion quelques dérivés de ce nouvel acide actif sur la lumière polarisée.

3° Que le sulfate diméthylique réagit aisément sur les phénols avec production de phénol-sulfonates de méthyle.

Cette réaction permet l'obtention d'éthers sulfoniques qui n'avaient pu jusqu'ici être préparés.

4° Que les éthers sulfoniques étaient d'excellents agents de méthylation des bases tertiaires et en particulier des alcaloïdes.

5° Que contrairement à l'hypothèse de M. Dupont, l'acide *d*-camphre- α -sulfonique ne fournit pas deux anilides stéréoisomères qui seraient dus à la présence d'un atome d'azote asymétrique.

6° Que conformément à l'hypothèse de M. Dupont, la quinine ne fournit pas deux dérivés d'addition avec les sulfoéthers actifs ou inactifs.

7° Que, conformément à l'hypothèse de M. Dupont, la quinine ne fournit qu'un seul amino-oxyde, mais qu'elle fournit un peroxyde, ce qui avait été très contesté jusqu'ici.

En résumé nous pouvons conclure que, l'hypothèse de

M. Dupont, hypothèse très séduisante, se montre supérieure aux hypothèses anciennes puisqu'elle permet d'expliquer un plus grand nombre de faits expérimentaux, mais que, comme les théories anciennes, elle ne peut rendre compte de tous les phénomènes expérimentaux.

L'hypothèse de M. Dupont mériterait cependant à notre avis d'être de nouveau soumise au contrôle de l'expérience ; il est possible que l'étude faite sur des anilides ne puisse conduire au résultat escompté par suite par exemple d'une perturbation causée par l'acide chlorhydrique formé au cours de la préparation de ces anilides, ou parce que la formation d'anilides ne se fait pas par un mécanisme aussi simple que nous le supposons.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Applications de la dispersion rotatoire naturelle

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 24 février 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

